



Réactivité chimique et spectroscopie d'émission haute température d'hydrocarbures présents dans l'enveloppe des étoiles évoluées

Aline Gardez

► To cite this version:

Aline Gardez. Réactivité chimique et spectroscopie d'émission haute température d'hydrocarbures présents dans l'enveloppe des étoiles évoluées. Astrophysique stellaire et solaire [astro-ph.SR]. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT : . tel-00762309v2

HAL Id: tel-00762309

<https://theses.hal.science/tel-00762309v2>

Submitted on 20 Dec 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Physique

Ecole doctorale « Sciences de la Matière »

présentée par

Aline Gardez

préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6251, IPR
Institut de Physique de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Réactivité chimique
et spectroscopie
d'émission haute
température
d'hydrocarbures
présents dans
l'enveloppe des
étoiles évoluées**

**Thèse soutenue à Rennes
le 23 octobre 2012**

devant le jury composé de :

Bertrand Plez (président)

Professeur, LUPM Université de Montpellier 2

Jean Christophe Loison (rapporteur)

C.R. CNRS, ISM Université de Bordeaux 1

Jean Vander Auwera (rapporteur)

Maître de Recherches, CQP Université libre de Bruxelles

Frédérique Battin-Leclerc (examinatrice)

D.R. CNRS, ENSIC Nancy

Yveline Lebreton (examinatrice)

Astronome, Observatoire de Paris et IPR Université de
Rennes 1

Alexandra Viel (examinatrice)

C.R. CNRS, IPR Université de Rennes 1

Robert Georges (directeur de thèse)

Professeur, IPR Université de Rennes 1

Ludovic Biennier (co-directeur de thèse)

C.R. CNRS, IPR Université de Rennes 1

AVANT-PROPOS

Avant d'entamer l'exposé de ce mémoire, il m'est agréable d'exprimer ici ma gratitude envers les personnes qui ont contribué à sa réalisation, soit par leur enseignement, soit par leurs conseils et encouragements, soit encore par leur collaboration technique.

Je tiens à remercier tout d'abord la **Région de Bretagne** pour le financement qu'elle m'a octroyé pour réaliser cette thèse au sein de l'équipe Astrophysique de Laboratoire à l'Institut de Physique de Rennes (IPR).

Ma reconnaissance s'étend également à **M. Jean VANDER AUWERA** et **M. Jean Christophe LOISON** pour le temps qu'ils ont consacré à rapporter ce manuscrit ainsi qu'à **M. Bertrand PLEZ**, **Mme Frédérique BATTIN-LECLERC**, **Mme Yveline LEBRETON** et **Mme Alexandra VIEL** pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie très vivement **ROBERT** (M. Robert GEORGES) et **LUDOVIC** (M. Ludovic BIENNIER) qui ont encadré mes recherches pendant ces années de thèse. Ils ont montré beaucoup de bienveillance à mon égard et ont suivi avec intérêt l'évolution de mon travail malgré leur emploi du temps surchargé. Je leur suis très reconnaissante de m'avoir aidé et encouragé à aller rapidement au cœur des problèmes de grand intérêt. Travailler avec eux a été une expérience extrêmement fructifiante.

Mes remerciements vont également à **Pr K.P.J. REDDY** et **Dr Gopal M. Hedge** qui m'ont permis d'effectuer un stage doctoral de 3 mois au Department of Aerospace Engineering de l'Indian Institute of Science de Bangalore et m'ont initié à la simulation sous Fluent.

Un grand MERCI à **DANIEL** (M. Daniel Travers) et **JONATHAN** (M. Jonathan COURBE) pour leur disponibilité et leur patience à m'expliquer le fonctionnement des appareils et à m'apprendre des aspects de leurs métiers, en particulier le dessin industriel. Merci à **ABDOU** (M. Abdessamad BENIDAR) pour son temps passé sur l'interféromètre à régler les problèmes.

Merci à tous les membres de l'équipe technique (**M. Didier BIET**, **M. Ewen GALLOU**, et **M. Jacques SORIEUX**) qui ont contribué à la conception et surtout aux réparations de

dernières minutes des pièces mécaniques des dispositifs expérimentaux utilisés pendant la thèse.

La vie au laboratoire aurait été bien monotone sans les discussions, les fous rires et le soutien de tous les autres thésards et non-permanents. Je ne me hasarderai pas à les énumérer de peur d'en oublier, mais je les remercie pour l'aide et le réconfort qu'ils m'ont apportés.

Je remercie tous les membres de l'IPR dont j'ai fait la connaissance pendant la thèse, ils ont toujours su être à l'écoute d'éventuelles difficultés.

Enfin, mes dernières pensées vont vers ma famille et mes amis qui m'ont soutenu à tout moment.

Table des matières

Introduction.....	5
I. Formation stellaire.....	6
II. Classification stellaire.....	7
III. Stabilisation sur la séquence principale	10
IV. Evolution stellaire jusqu'à la branche asymptotique des géantes	11
V. Extinction des étoiles	14
VI. Caractérisation des enveloppes circumstellaires	15
VI.1. Structure des enveloppes circumstellaires.....	15
VI.2. Chimie de l'enveloppe circumstellaire des géantes carbonées	16
VII. Motivations	18
VIII. Contenu général	22
IX. Bibliographie	23
Chapitre 1 : Instrumentation.....	27
I. Etat des lieux avant la thèse.....	27
II. Etat de l'art des procédés d'étude en cinétique chimique à haute température....	28
III. Dispositif expérimental appliqué aux études cinétiques à haute température	29
III.1. Description générale et principe de fonctionnement	29
III.2. Source haute température	31
III.3. Réacteur chimique	33
III.4. Technique PLP-LIF et système de détection	36
IV. Dispositif expérimental appliqué à la spectroscopie IRTF haute température	45
IV.1. Description générale et principe de fonctionnement.....	45
IV.2. Source haute température et caisson optique.....	46
IV.3. Pompage	47
IV.4. Contrôle de la pression et du flux gazeux.....	47
IV.5. Arrangement optique.....	48
IV.6. Spectromètre à Transformée de Fourier	49
IV.7. Avantage de la spectroscopie IRTF	56
V. Bibliographie	58

Chapitre 2 : Caractérisation et modélisation de l'écoulement produit par le réacteur.....	61
I. Calculs analytiques	61
I.1. Positon du problème : hydrodynamique en régime laminaire	62
I.2. Description de l'écoulement à l'intérieur du tube	62
I.3. Données du problème	63
I.4. Caractéristiques de l'écoulement	64
I.5. Modélisation du profil de vitesse.....	68
I.6. Contrainte de cisaillement et coefficient de frottement	70
I.7. Perte de charge et longueur d'établissement hydrodynamique	72
I.8. Transfert thermique par convection forcée	76
I.9. Bilan sur les transferts de matière et de chaleur	82
I.10. Phénomènes de diffusion particulaire	83
II. Modélisation numérique	89
II.1. Présentation du code de calcul FLUENT	89
II.2. Résolution numérique.....	91
II.3. Diagnostic des résultats de modélisation numérique	93
III. Bibliographie.....	98
Chapitre 3 : Cinétique chimique à haute température	99
I. Théorie de cinétique en phase gazeuse	100
I.1. Constante de vitesse d'une réaction élémentaire.....	100
I.2. Influence de la température sur la constante de vitesse	102
I.3. Influence de la pression sur la constante de vitesse	104
II. Théories de la réactivité	107
II.1. Théorie simplifiée des collisions	107
II.2. Théorie de l'état de transition	108
III. Détermination de la température de l'écoulement.....	112
IV. Spectre d'émission de fluorescence du radical CN	113
V. Mesure de température par spectroscopie du radical CN	116
VI. Détermination expérimentale de la constante de vitesse.....	117
VI.1. Détermination de la constante de vitesse de premier ordre	117
VI.2. Détermination de la constante de vitesse de deuxième ordre	119

VII. Estimation des erreurs sur la constante globale de réaction	121
VIII. Réactivité du radical CN avec différents gaz circumstellaires	123
VIII.1. Réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8$	124
VIII.2. Réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_6$	129
VIII.3. Réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_4$	135
VIII.4. Réaction $\text{CN} + 1,3\text{-C}_4\text{H}_6$	139
VIII.5. Réaction $\text{CN} + 1\text{-C}_4\text{H}_6$	143
VIII.6. Réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$	145
VIII.7. Résumé des résultats obtenus	149
IX. Bibliographie	150
Chapitre 4 : Spectroscopie à haute température.....	153
I. Le méthane.....	155
I.1. Le méthane dans la base Hitran	155
I.2. Rappels sur la spectroscopie du méthane en phase gazeuse	159
I.3. Intensité de raie	170
I.4. Enregistrement des spectres expérimentaux	174
I.5. Traitement des spectres expérimentaux.....	177
I.6. Détermination de la température	180
I.7. Modélisation des spectres d'émission.....	181
II. L'acétylène	201
II.1. Structure de vibration-rotation	201
II.2. Enregistrement des spectres expérimentaux	203
III. Bilan sur la spectroscopie d'émission du méthane et de l'acétylène à haute température.....	207
IV. Bibliographie	210
Conclusion et perspectives	215
Annexe.....	221

Introduction

Le formidable essor des plates-formes d'observation terrestres et spatiales utilisant la radioastronomie millimétrique et l'astronomie infrarouge est à l'origine d'un grand nombre de découvertes. A ce jour, plus de 170 molécules et radicaux différents ont été détectés dans l'univers [1]. Les molécules observées vont des plus simples, telles que H_2 , CO, CH, OH, CN, NO et même le chlorure de sodium NaCl, jusqu'à des molécules organiques complexes comme l'alcool éthylique C_2H_5OH ou l'acétone CH_3COCH_3 . Le cyanodécapentayne $HC_{11}N$ est la molécule la plus lourde observée notamment dans l'enveloppe circumstellaire (ECS) de l'étoile IRC+10216 [2] et les fullerènes C_{60} et C_{70} ont été récemment identifiés dans la poussière cosmique d'une jeune nébuleuse planétaire [3,4]. La molécule d'eau a également été détectée il y a peu dans la même enveloppe grâce au télescope spatial européen Herschel dont la particularité est d'observer dans l'infrarouge lointain [5,6].

L'équipe Astrophysique de laboratoire à Rennes s'intéresse aux processus physico-chimiques de ces espèces observées sous des conditions extrêmes de températures, typiquement comprises entre quelques kelvins et 3000 K. Les recherches de l'équipe servent de points d'appui aux différents modèles développés par les astrophysiciens. Ces modèles sont employés pour mieux comprendre et prédire l'évolution des milieux stellaires et interstellaires ainsi que les atmosphères planétaires.

Mon travail de thèse s'applique plus particulièrement à l'étude des ECS des géantes rouges riches en carbone qui sont caractérisées par une grande variété de composés chimiques et de particules carbonées [7]. Les ECS résultent de la violente éjection par l'étoile d'une partie de sa masse dans le milieu interstellaire. La température des couches profondes de l'atmosphère d'une géante rouge dépasse 3000 K puis décroît pour atteindre quelques dizaines de kelvins à sa périphérie. Une chimie riche et complexe, impliquant notamment des hydrocarbures aliphatiques observés en abondance, reste mal connue par la communauté de la physique stellaire.

L'introduction décrit de manière générale la formation et l'évolution des géantes rouges carbonées, puis montre la structure et la dynamique des ECS qui se répercute sur les galaxies. La dernière partie de l'introduction présente les motivations et le contenu général du présent mémoire.

I. Formation stellaire

La théorie de la formation stellaire est en plein développement depuis les années 1980 et plusieurs scénarios ont été proposés. Il est actuellement admis [8] que les étoiles naissent en groupe à partir de la contraction gravitationnelle d'un nuage interstellaire tourbillonnant de gaz et de poussière. La **Figure 1** représente un schéma simplifié des étapes de la formation stellaire numérotées de 1 à 5. Le nuage, ou nébuleuse, se constitue d'hydrogène (90% en nombre), d'hélium ($\leq 10\%$) et de métaux¹ ($\sim 0,1\%$) [9]. Son diamètre s'étend typiquement sur plusieurs centaines de millions de kilomètres, sa température est basse, initialement de l'ordre d'une centaine de kelvins, et sa densité de l'ordre d'une particule par centimètre cube. Sous l'effet de l'attraction gravitationnelle, la nébuleuse s'effondre sur elle-même en plusieurs points (1) pour former plusieurs nuages moléculaires qui composent ainsi une structure en grumeaux sur lesquels continue de s'agréger la matière interstellaire environnante.

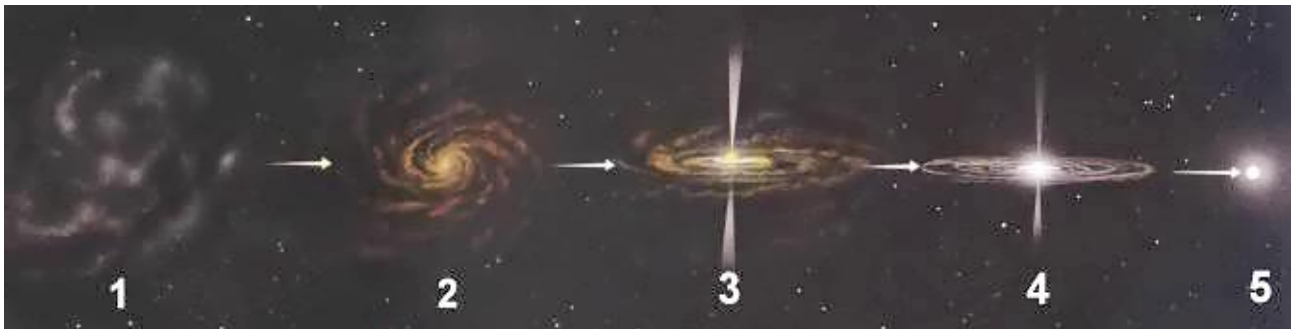


Figure 1 : Schéma des cinq étapes de formation d'une étoile. La nébuleuse de gaz s'effondre sous son poids (1). Un disque en rotation au centre de la nébuleuse se densifie et s'échauffe (2). Une protoétoile naît et laisse échapper des jets de matière à travers ses pôles (3). La protoétoile s'illumine et se réchauffe de plus en plus (4). Une étoile se forme à la suite de l'activation des réactions de fusion thermonucléaire en son centre (5) [10].

En vertu du principe de la conservation du moment cinétique, la nébuleuse de gaz se met à tourner sur elle-même de plus en plus vite au cours de son effondrement gravitationnel et prend l'allure d'un disque d'accrétion (2). Cette contraction s'accompagne d'une importante élévation de la température ainsi que des forces de pression qui viennent s'opposer aux forces de gravitation. Ces forces finissent par s'équilibrer et les nuages moléculaires entrent alors dans un état d'équilibre hydrostatique. Ils subissent cependant une série de fragmentations successives selon la théorie de James Jeans² [9]. A la fin du processus de fragmentation, chaque petit nuage

¹ La métallicité désigne la proportion en quantité ou en masse d'atomes plus lourds que l'hélium.

² James Jeans a montré qu'un nuage de gaz soumis à la force de gravitation et à sa pression interne finit par se contracter si sa masse dépasse un certain seuil appelé la masse de Jeans. Ce seuil est d'autant plus faible que le nuage est dense, et d'autant plus grand que la température est élevée.

moléculaire devient une protoétoile enfouie dans un cocon de gaz plus vaste. La matière des protoétoiles continue à se contracter et un excès de matière est souvent expulsé sous forme de jets d'éjection polaire qui jaillissent à des centaines de kilomètres par seconde (3). La température en leur centre atteint rapidement le million de kelvins et le gaz prend alors la forme d'un plasma. Le disque d'accrétion s'aplatit sous l'effet de la gravitation et accumule la matière nébulaire pour nourrir le centre des protoétoiles (4). Cette matière nébulaire est constituée d'éléments qui peuvent provenir de l'explosion des étoiles massives environnantes (supernova) [8,9]. Lorsque la température centrale atteint 5 à 6 millions de kelvins, la nucléosynthèse stellaire s'amorce et génère une « hémorragie » d'énergie nucléaire qui produit de la lumière et qui bloque la contraction. C'est la naissance proprement dite de l'étoile (5). Les couches externes de l'étoile constituées du gaz accrété sont repoussées par son rayonnement. La durée du processus de formation stellaire dépend de la masse de la nébuleuse. En effet, plus la nébuleuse est massive, plus le processus de contraction est long mais plus la phase de transition protoétoile/étoile est rapide. Au final, les étoiles les plus massives seront les premières formées. Le groupe d'étoiles formées prend le nom d'amas stellaire et peut rassembler plusieurs dizaines de milliers d'étoiles. Le disque d'accrétion disparaît généralement avec le temps. Il est le précurseur d'un éventuel système planétaire, qui semble être la règle plutôt que l'exception, comme le montre le nombre sans cesse croissant de planètes extrasolaires découvertes (plus de 750 à ce jour).

II. Classification stellaire

Les cent milliards d'étoiles dénombrées dans l'univers sont désignées et classées en fonction de leur empreinte spectrale qui caractérise leur stade d'évolution. L'interprétation théorique des spectres stellaires fournit des caractéristiques observationnelles que les astronomes reportent dans le diagramme d'Hertzsprung-Russell (HR). La **Figure 2** présente le diagramme HR³ qui décrit le cycle de vie des étoiles selon leur type spectral, leur température effective⁴ et leur luminosité⁵. Le type spectral et la couleur d'une étoile sont fondés sur la classification de Harvard et sur la classification de Morgan-Keenan. Le **Tableau 1** présente la classification de Harvard qui repose sur l'utilisation de sept types de spectres principaux notés par lettres : O, B, A, F, G, K et M. Cette classification correspond à des températures décroissantes. Les étoiles de température élevée sont de type O alors que les étoiles de moindre température sont de type M. Plus récemment, la classification a été étendue par les lettres W, L, T. W caractérise les étoiles Wolf-Rayet chaudes, massives et évoluées avec une perte de masse importante. L et T correspondent

³ Notons que le rayon des étoiles peut être représenté sur le diagramme HR par des lignes obliques.

⁴ La température effective de la surface stellaire est assimilée à la température d'un corps noir qui aurait le même rayon que l'étoile et qui rayonnerait à la même luminosité que celle-ci.

⁵ La luminosité d'une étoile désigne la puissance lumineuse émise par l'étoile sur la totalité de son spectre qui s'étend du domaine radio au domaine des rayons gamma.

aux naines brunes qui sont des objets extrêmement froids, observables dans l'infrarouge, dont la très faible masse interdit le déclenchement de la fusion de l'hydrogène. R, N, C, S sont utilisés pour les étoiles qui ont développé une composition chimique riche en carbone.

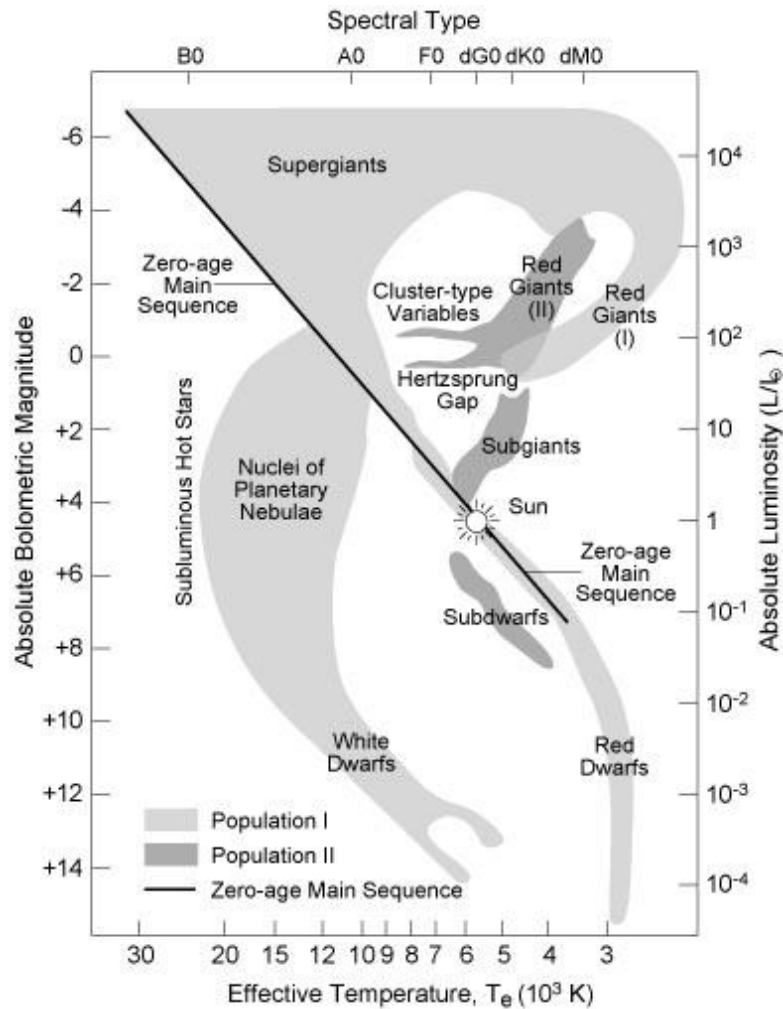


Figure 2 : Diagramme de Hertzsprung-Russell. La température effective T_e correspond à l'axe des abscisses du bas et le type spectral correspond à l'axe des abscisses du haut. La magnitude bolométrique absolue (dite aussi luminosité bolométrique absolue)⁶ est représentée en progression logarithmique sur l'axe des ordonnées. D'après le livre de Kenneth R. Lang intitulé *The Cambridge Guide of the Solar System*, 2011.

Chacun de ces types peut être subdivisé en sous-types à l'aide de chiffres allant de 0 à 9. Par exemple, le type A0 désigne les étoiles les plus chaudes de la classe A alors que le type A9 désigne les étoiles les moins chaudes. Des raffinements de type existent pour répertorier des étoiles de type spectral intermédiaire. Par exemple, G7+ correspond à un type compris entre G7 et G7,5. Des chiffres romains allant de I à VII sont utilisés pour la classification de Morgan-Keenan

⁶ Elle suit la relation suivante $M_{bol} = -2,5 \log_{10}(L/L_\odot) + C$ où L et L_\odot sont les luminosités respectives de l'étoile et du soleil, et C est une constante.

qui caractérise une gamme de luminosité décroissante (voir **Tableau 2**). A titre d'exemple, le Soleil est de type G2-V.

Type	$T_e / 10^3 \text{ K}$	Couleur	Caractéristique des raies d'absorption du spectre
O	> 25	violet	hélium ionisé
B	10 - 25	bleue – blanche	hélium neutre
A	7,5 – 10	blanche	prédominance de l'hydrogène
F	6 – 7,5	jaune – blanche	métaux ionisés particulièrement du fer
G	5 – 6	jaune	métaux ionisés et neutres
K	3,5 – 5	jaune – orange	prédominance des métaux neutres, molécules CH et CN
M	< 3,5	rouge	monoxyde de titane

Tableau 1 : Classification spectrale des étoiles en fonction des types OBAFGKM.

Type d'étoile	Classe de luminosité	Sous classe
Supergéantes	I	Ia, Iab, Ib
Géantes brillantes	II	IIa, IIab, IIb
Géantes	III	IIIa, IIIab, IIIb
Sous-géantes	IV	IVa, IVab, IVb
Naines	V	Va, Vab, Vb
Sous-naines	VI	-
Naines blanches	VII	-

Tableau 2 : Classification de Morgan-Keenan.

Les données astrométriques (position de l'étoile) et photométriques des étoiles sont archivées dans de nombreux catalogues astronomiques tels que le catalogue Henry Draper (HD), le Bonner Durchmusterung (BD) et le catalogue IR (IRC). Elles y sont rangées selon leurs coordonnées et un numéro leur est attribué : par exemple, HD 122653 (célèbre géante de Population II).

La masse initiale de l'étoile joue un rôle fondamental sur sa durée de vie, son intensité lumineuse, sa nucléosynthèse et son processus d'extinction. Son cycle de vie peut être chaotique, imprévisible ou relativement stable. Plusieurs possibilités existent pour déterminer la masse d'une étoile. Il est possible d'appliquer la troisième loi de Kepler sur un système binaire ou bien d'accéder à la masse par photométrie en comparant à des modèles théoriques d'évolution stellaire et en appliquant le théorème de Vogt-Russell (ce qui suppose connues la distance, la composition chimique et la température effective de l'étoile). En effet, ce théorème montre qu'à une masse et à une composition chimique initiales données correspond un modèle unique, donc une position unique sur le diagramme HR.

III. Stabilisation sur la séquence principale

L'allumage de la fusion nucléaire de l'hydrogène central marque la naissance et l'installation des étoiles sur la ligne centrale du diagramme HR, appelée la séquence principale d'âge zéro (Zero Age Main Sequence ou ZAMS). La ZAMS est la ligne inférieure de la séquence principale (SP). La majorité des étoiles détectées ont une masse comprise entre 1 et 6 M_{\odot} ($1 M_{\odot} \sim 1,9891 \cdot 10^{30}$ kg) et évoluent à travers l'épaisseur de la SP au fur et mesure que l'hydrogène central se consume en hélium selon deux voies ; la chaîne proton-proton⁷ (PP) [11] et le cycle CNO⁸ de Bethe [12,13]. La chaîne PP est favorisée pour les étoiles de masse inférieure à 1,5 M_{\odot} et contribue par exemple aux neuf dixièmes de la production d'énergie du Soleil. Le cycle CNO prédomine lorsque la masse des noyaux des étoiles atteint 20 à 30% de la masse solaire et lorsque la température de ces derniers dépasse les 20 millions de kelvins.

L'enrichissement en hélium conduit à une diminution du nombre de particules libres au centre de l'étoile ce qui se traduit par une diminution de la pression interne selon l'approximation de la loi des gaz parfaits. Un déséquilibre hydrostatique se crée. Le noyau incapable de soutenir le poids des couches externes de l'étoile se contracte provoquant en retour une élévation de la densité et de la température (théorème du Viriel), puis de la pression en son centre. L'étoile retrouve alors sa stabilité. A l'issue de la contraction centrale, des couches périphériques d'hydrogène se sont rapprochées du noyau et se sont échauffées jusqu'à atteindre le seuil nécessaire à la fusion. L'énergie nucléaire générée se traduit par un échauffement et une légère détente au niveau des couches profondes de l'atmosphère stellaire. Ce processus est le résultat d'une augmentation de la luminosité globale et du rayon de l'étoile au cours de sa vie sur la SP.

⁷ La chaîne PP se déroule en deux étapes : deux protons (^1H) fusionnent pour générer un noyau de deutérium (^2H ou ^1D) et libérer un positron β^+ et un neutrino ν ; ce deutérium fusionne avec un autre proton pour former un noyau d'hélium (^3He) et relâcher une particule gamma γ porteuse de grande énergie. Après des millions d'années, deux noyaux ^3He peuvent fusionner et produire l'isotope normal de l'hélium (^4He ou particule alpha) ainsi que deux protons.

⁸ Le bilan global du cycle CNO est le même que celui de la chaîne PP : quatre protons donnent un noyau ^4He et diverses particules. ^{13}N , ^{15}N et ^{15}O sont par exemple des espèces intermédiaires alors que ^{14}N , ^{16}O et ^{12}C sont des catalyseurs régénérés en fin de cycle.

IV. Evolution stellaire jusqu'à la branche asymptotique des géantes

Après un long séjour sur la SP d'environ 10^8 - 10^{10} années selon la masse de l'étoile (environ 9.10^{10} ans prédits pour le Soleil), les réserves d'hydrogène s'épuisent totalement dans les régions centrales de l'étoile. Le noyau s'éteint en raison de sa température qui est insuffisante pour amorcer la fusion de l'hélium central. Sans énergie disponible, la pression interne chute, la gravité se retrouve sans obstacle et l'équilibre hydrostatique se rompt. Le noyau éteint s'effondre et attire à lui une coquille contenant des couches concentriques riches en hydrogène. La température à travers la coquille grimpe de manière à déclencher la combustion de l'hydrogène en couches. L'étoile est à la recherche d'un état d'équilibre, si bien que son centre se contracte et son enveloppe s'accroît et se refroidit. A ce stade, l'étoile quitte la SP pour migrer vers la branche des géantes rouges (Red Giant Branch ou RGB) du diagramme HR. Elle devient rouge et rejoint le groupe des sous-géantes (Subgiants). La **Figure 3** présente un exemple schématique de l'évolution d'une étoile post-SP de $1 M_{\odot}$ dans le diagramme HR.

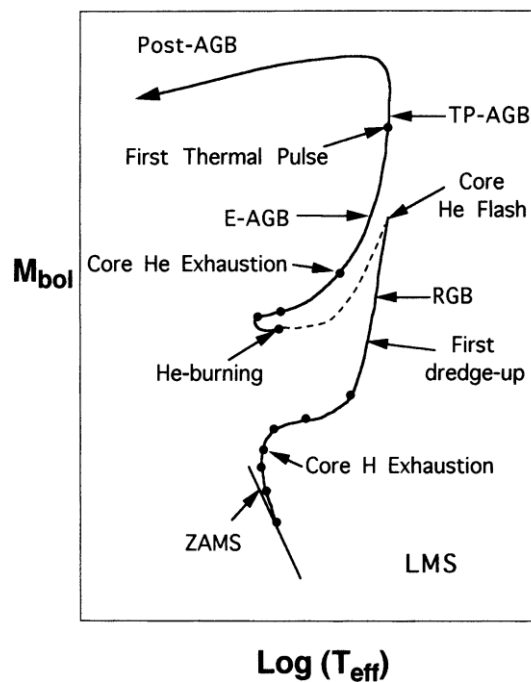


Figure 3 : Evolution schématique de la magnitude bolométrique absolue M_{bol} en fonction de la température effective T_{eff} d'une étoile post-SP de $1 M_{\odot}$ dans le diagramme HR. D'après Busso et *al.*, 1999.

Au cours du refroidissement de l'enveloppe, une zone convective apparaît ou s'épaissit entre la coquille d'hydrogène et la photosphère⁹ selon la masse et la composition chimique de l'étoile. Les sous-géantes ayant une masse supérieure à $4 M_{\odot}$ subissent un premier dragage convectif (First dredge-up ou First-DU) [12,13]. Il s'explique par des mélanges convectifs, turbulents et intenses de gaz ionisés qui peuvent subir des transferts entre les différentes couches des structures interne et externe de l'étoile. Par exemple, des particules alpha qui participent aux mécanismes de fusion dans les régions centrales de l'étoile sont propulsées à travers l'atmosphère stellaire tandis que des noyaux de lithium (${}^7\text{Li}$), initialement présents dans les couches proches de la photosphère, sont transportés vers le noyau pour brûler. Une partie de l'énergie nucléaire dégagée par la fusion de l'hydrogène en couches augmente la masse et la température du noyau éteint. Si la masse de l'étoile RGB est inférieure à $0,5 M_{\odot}$ alors la température n'atteindra jamais le seuil nécessaire pour déclencher la fusion de l'hélium central. L'étoile évolue alors vers le stade des naines blanches à cœur d'hélium [14]. Lorsque la température d'une étoile de masse supérieure à $0,5 M_{\odot}$ atteint une valeur proche de 100 millions de kelvins, la fusion de l'hélium central en carbone-oxygène s'amorce selon le processus triple alpha, présenté sur la **Figure 4**.

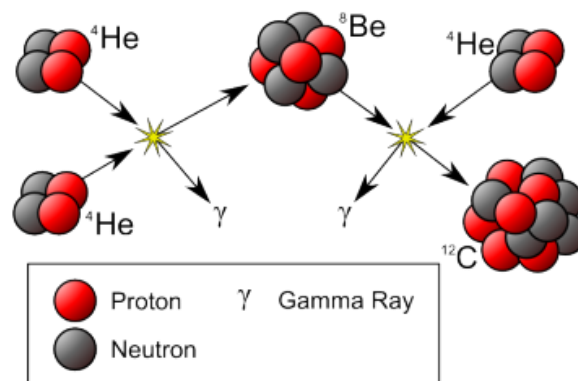


Figure 4 : Processus triple alpha de synthèse du carbone dans les étoiles. Deux particules alpha ${}^4\text{He}$ fusionnent de telle sorte qu'une concentration suffisante de béryllium (${}^8\text{Be}$) puisse être maintenue malgré sa brève durée de vie. La fusion d'un noyau de béryllium avec une troisième particule alpha conduit à la formation d'un noyau de carbone (${}^{12}\text{C}$) stable. L'interaction du carbone avec des particules alpha additionnelles peut conduire à la production de l'oxygène (${}^{16}\text{O}$) stable [10].

A ce moment, l'étoile est une géante rouge (Red Giant). Le flash d'hélium¹⁰ présent au sommet de la RGB (voir **Figure 3**) est un phénomène de fusion nucléaire rapide, intense et éventuellement

⁹ La photosphère est la région externe de l'étoile.

¹⁰ La théorie du flash d'hélium concerne les étoiles les moins massives. Elle provient de simulations numériques et d'études théoriques et n'a pas été observée jusqu'à présent. Le terme de « flash » a été appliqué par association avec l'effet visuel produit par une lampe flash.

répétitif. 60 à 80% de l'hélium central sont incinérés en quelques minutes. Il s'explique par une instabilité thermonucléaire. La densité du noyau en contraction continue augmente de telle sorte que le gaz d'électron se dégenère. Les réactions de fusion de l'hélium ne se produisent donc pas calmement. Elles ont un taux accéléré qui tend à lever la dégénérescence par augmentation de la température. Si la masse de l'étoile RGB est environ supérieure à $2,5 M_{\odot}$, l'hélium commence à fusionner dans une coquille proche du noyau qui s'enrichit progressivement en carbone-oxygène. Cette fusion empêche d'atteindre l'état de la matière dégénérée dans le noyau. Les étoiles évoluées de faible masse consomment l'hélium en descendant sur la ligne dessinée en pointillé sur la **Figure 3** puis en traversant la branche horizontale (Horizontal Branch ou HB).

Quand l'hélium central s'épuise à son tour, l'étoile évolue selon un scénario semblable à celui qui régit son départ sur la SP. Elle revient en situation d'instabilité. Son noyau dominé par le carbone et l'oxygène s'éteint puis se contracte et attire vers lui une coquille riche en hélium ainsi qu'une coquille riche en hydrogène. L'étoile reprend dès lors son ascension vers la branche asymptotique des géantes (Asymptotic Giant Branch ou AGB) ainsi appelée puisqu'elle est asymptotique à la RGB. Durant sa phase sur l'AGB, l'étoile est instable et une multitude de processus apparaissent : pulsations thermiques, propagation d'ondes de choc, mécanismes réactionnels d'espèces chimiques, perte de matière importante de l'étoile [15]. Une fois activée la combustion nucléaire de la coquille d'hélium autour du noyau éteint, l'étoile appartient à la branche des géantes asymptotiques précoces (Early-AGB ou E-AGB). L'enveloppe en expansion absorbe une partie de l'énergie libérée par la fusion de la coquille d'hélium. La zone convective devient plus profonde et un deuxième DU se produit [12,13]. Lorsque la température de la coquille riche en hydrogène atteint un certain seuil, la combustion nucléaire de l'hydrogène s'amorce. Un emballement récurrent de la production d'énergie nucléaire appelé pulsation thermique (Thermal Pulse ou TP) apparaît à travers la structure en double coquille. L'étoile atteint la branche des TP-AGB. Pendant son séjour sur la TP-AGB, il se produit un troisième DU au cours duquel du carbone, du fluor et d'autres espèces nucléaires, produites par le processus-s¹¹ dans le noyau, traversent la zone convective et remontent vers les couches profondes de l'atmosphère stellaire [12,17-19]. Exposées à de nouvelles conditions, ces éléments réagissent pour former de la matière plus lourde et plus complexe. L'étoile se retrouve dès lors entourée d'une ECS en expansion et restitue à l'espace interstellaire, sous forme de vents stellaires, tout ou une partie de sa matière élaborée ou modifiée.

¹¹ Le processus-s (slow-neutron-capture-process) correspond à la nucléosynthèse de noyaux atomiques par capture de neutrons n en noyaux plus lourds sur des périodes estimées à quelques milliers d'années. Les réactions sont par exemple du type : $^{209}\text{Bi} + n \rightarrow ^{210}\text{Bi} + \gamma$; $^{206}\text{Pb} + 3n \rightarrow ^{209}\text{Pb}$; $4n \rightarrow ^4\text{He} + 2e^- + 2\nu + \gamma$ (Bi pour bismuth, Pb pour plomb et e^- pour électron).

En résumé :

- L'étoile atteint le « sommet » de la RGB quand l'hélium commence sa fusion au cœur de l'étoile selon le processus triple alpha.
- L'étoile atteint l'AGB après que l'hélium central se soit épuisé. L'étoile se contracte et les couches périphériques d'hélium s'allument.
- L'étoile atteint la TP-AGB lorsque la fusion de l'hydrogène en couches se réinitialise. Des instabilités responsables des pulsations de l'étoile apparaissent, ce qui induit l'éjection d'une grande partie de sa masse vers le milieu interstellaire et donne naissance à l'ECS.

V. Extinction des étoiles

Arrivé à l'épuisement total des ressources d'hélium central, les géantes rouges entrent en phase Post-AGB. Selon leur masse, elles prennent des parcours de fin de vie différents. Pour les étoiles de masse inférieure à $8 M_{\odot}$ (environ 96% des étoiles), l'enveloppe se dissout en nébuleuse planétaire. Le cœur stellaire enrichi en carbone-oxygène est compact, chaud et peu lumineux. Il forme un résidu stellaire appelé naine blanche et positionné en bas à gauche du diagramme HR. Pour les étoiles de masse supérieure à $8 M_{\odot}$, la nucléosynthèse stellaire se poursuit en éléments plus lourds. L'étoile prend alors l'allure d'une pelure d'oignon où les différentes coquilles entretiennent des réactions de fusion différentes selon leur température. La nucléosynthèse s'achève par la photodésintégration du fer central et est parfois suivie d'une neutronisation pour les étoiles ayant une masse supérieure à $15 M_{\odot}$. L'étoile rejoint alors le groupe des supergéantes situé en haut du diagramme HR. La désactivation de la nucléosynthèse se traduit par une violente explosion de l'étoile en supernova qui laisse comme résidu une étoile à neutrons ou un trou noir.

VI. Caractérisation des enveloppes circumstellaires

VI.1. Structure des enveloppes circumstellaires

La **Figure 5** présente une vue schématique en coupe de la structure d'une étoile AGB qui expulse de la matière vers le milieu interstellaire (Interstellar Medium ou ISM).

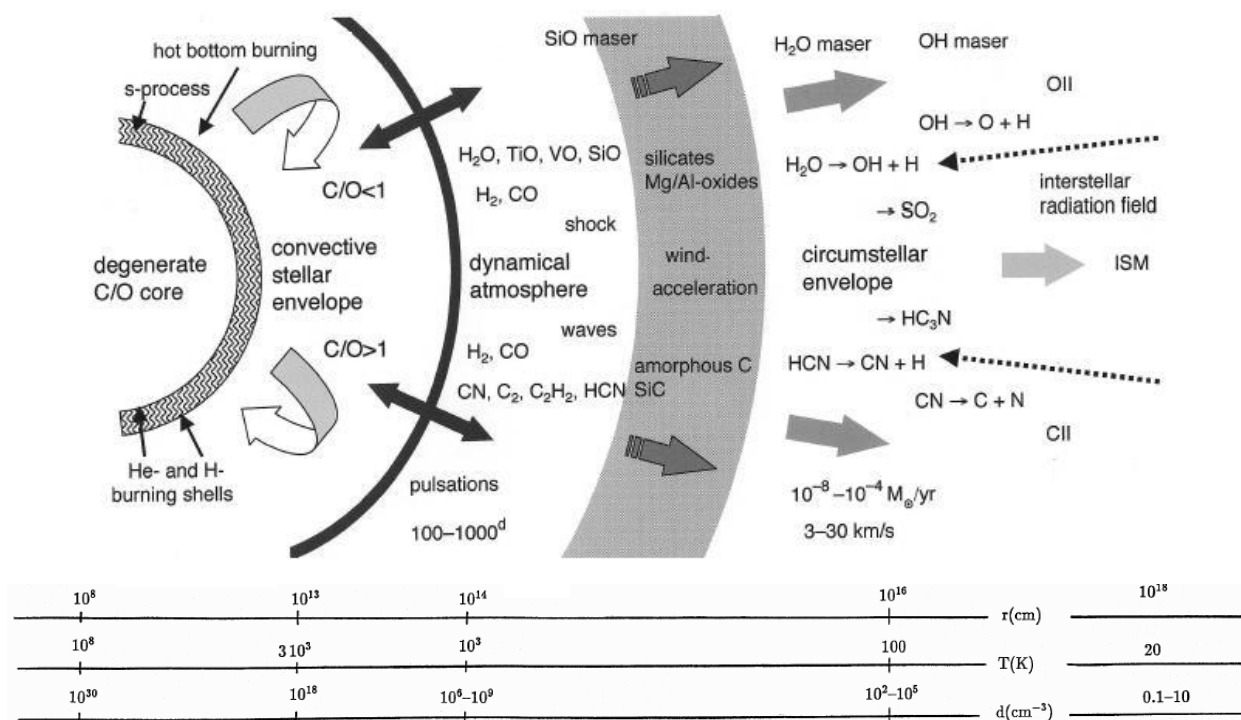


Figure 5 : Vue schématique en coupe de la structure d'une étoile AGB en phase de perte de masse [15].

Sa structure interne se compose d'un noyau riche en carbone-oxygène, d'une zone radiative dans laquelle l'hélium et l'hydrogène fusionnent en couches et d'une zone convective qui est animée par de gigantesques tourbillons de gaz ionisés. Sa structure externe se constitue d'une photosphère et d'une ECS qui est parcourue périodiquement par des ondes de chocs hypersoniques déclenchées par les pulsations thermiques de l'étoile. Une chimie variée est entretenue au sein de l'ECS dans une gamme de température et de densité décroissantes allant de 3000 K et $10^{18} \text{ molécules.cm}^{-3}$ dans ses couches profondes proche de la photosphère, à 0,1 molécules.cm^{-3} et quelques dizaines de kelvins dans ses couches externes. Les épisodes des DU sont responsables de l'augmentation du rapport de la quantité du carbone central sur la quantité de l'oxygène central noté C/O. C'est à partir du troisième DU que l'étoile devient carbonée [17-20]. L'oxygène se combine dès lors au carbone pour donner du monoxyde de carbone CO. Le carbone excédentaire va ensuite participer à la formation de molécules carbonées [21]. Il constitue l'élément de base de la poussière circumstellaire comme le carbone amorphe et le carbure de silicium SiC.

La perte de masse isotrope aux courtes échelles spatiales ($<10^{15}$ cm) et les émissions maser (Microwave Amplification by Stimulating Emission and Radiation) de SiO, H₂O et OH semblent montrer que la géométrie des ECS est quasiment sphérique dans les régions internes situées autour de 10^{14} cm de rayon. Pourtant, à de plus grandes échelles ($\geq 10^{16}$ cm), les émissions maser OH mettent en évidence de nombreuses irrégularités dans la distribution de l'intensité des ECS. Un atlas des ECS a été constitué à partir des observations [22]. Il montre que 30% d'entre elles s'éloignent d'une géométrie sphérique et présentent une distribution de poussière fortement non homogène d'arcs concentriques successifs [23]. Citons comme exemple l'ECS d'IRC+10216 [24,25]. De même, l'existence, dans de nombreux cas, d'effets de polarisation infrarouge suggère une brisure de la symétrie [22]. D'autres données révèlent des jets bipolaires qui pourraient être dus à la présence d'un compagnon qui pourrait déformer l'ECS en une enveloppe circumbinaire fortement non-sphérique [26]. Lorsque les ECS sont étudiées à haute résolution angulaire (quelques millisecondes d'arc) à l'aide de l'interférométrie optique, des asymétries peuvent aussi apparaître en raison du caractère non-isotrope de l'expulsion de matière de l'étoile [27,28].

VI.2. Chimie de l'enveloppe circumstellaire des géantes carbonées

Une chimie à l'équilibre thermodynamique local (ETL) est présente dans l'environnement proche de la photosphère de haute densité et de haute température. D'innombrables espèces, nommées molécules parents, se forment dans un état stable (voir **Tableau 3**). Les observations dans le domaine des ondes radio et de l'infrarouge révèlent pour les géantes carbonées une présence importante de CO, d'acide cyanhydrique HCN, de son isomère HNC, et de petits hydrocarbures tels que le méthane CH₄, l'éthylène C₂H₄ et surtout l'acétylène C₂H₂ [1,21,29-35].

Le phénomène du flash d'hélium et les effets d'ondes de choc induites par les pulsations stellaires provoquent un déplacement périodique des molécules parents vers les couches externes de l'ECS dans lesquelles la photochimie domine [2]. Exposées à de plus basses températures, au flux de photons stellaires provenant du noyau et aux flux de photons interstellaires, les molécules parents peuvent former des molécules filles « hors équilibre » par photolyse ou par pyrolyse, mais aussi condenser en particules solides [21,29-44]. Les observations révèlent la présence de cyanopolyynes HC_{2n+1}N, de radicaux C_{2n+1}N, de radicaux polyynes C_nH, de carbènes H₂C_n, de carbures de soufre C_nS et de carbures de silicium SiC_n pour les géantes carbonées (voir **Tableau 3**).

$N=2$	$N=3$	$N=4$	$N=5$	$N=6$	$N=7$	$N\geq 8$
H ₂	C ₃	<i>c</i> -C ₃ H	C ₅	C ₅ H	C ₆ H	CH ₃ C ₃ N
AlF	C ₂ H	<i>I</i> -C ₃ H	C ₄ H	<i>I</i> -H ₂ C ₄	CH ₂ CHCN	C ₇ H
AlCl	CH ₂	C ₃ N	C ₄ Si	C ₂ H ₄	CH ₃ C ₂ H	<i>I</i> -HC ₆ H
C ₂	HCN	C ₃ O	<i>I</i> -C ₃ H ₂	CH ₃ CN	HC ₅ N	H ₂ C ₆
CH	HCO ⁺	C ₃ S	<i>c</i> -C ₃ H ₂	CH ₃ OH	CH ₃ CHO	HC ₇ N
CH ⁺	H ₂ O	C ₂ H ₂	H ₂ CCN	CH ₃ SH	C ₆ H ⁻	C ₈ H
CS	C ₂ S	PH ₃	CH ₂ CN	C ₅ N ⁻	CH ₃ CCH	C ₈ H ⁻
CN	H ₂ S	NH ₃	CH ₄	C ₅ N	CH ₃ NH ₂	C ₃ H ₆
CO	HNC	HC ₂ N	HC ₃ N	<i>I</i> -HC ₄ H	<i>c</i> -C ₂ H ₄ O	HC ₉ N
CP	HNO	H ₂ CO	HC ₂ NC	<i>I</i> -HC ₄ N		<i>c</i> -C ₆ H ₆
HCl	MgCN	H ₂ CN	H ₂ C ₂ O	CH ₃ NC		HC ₁₁ N
KCl	MgNC	H ₂ CS	HNC ₃	HC ₃ NH ⁺		
NH	N ₂ H ⁺	H ₃ O ⁺	SiH ₄			
NO	N ₂ O	<i>c</i> -SiC ₃	C ₄ H ⁻			
NaCl	NaCN	CH ₃				
OH	OCS	C ₃ N ⁻				
PN	SO ₂	H ₂ C ₃				
SO	<i>c</i> -SiC ₂	CHCN				
SO ⁺	CO ₂					
SiN	NH ₂					
SiO	H ₃ ⁺					
SiS	SiCN					
SiC	AlNC					
HF	SiNC					
HD	HCP					
N ₂	KCN					
C ₂	CCP					
AlO	AlOH					
O ₂	KCN					
TiO	FeCN					

Tableau 3 : Espèces chimiques observées dans les couches de l'ECS des étoiles AGB carbonées et oxygénées. N est le nombre d'atomes d'une espèce recensée à l'aide du site astrochymist.org [1].

A ce jour, plus de soixante dix espèces moléculaires, radicalaires et ioniques ont été identifiées dans les couches de l'ECS des étoiles AGB carbonées et oxygénées. La plupart d'entre elles ont été observées dans la géante carbonée IRC+10216 (CW Leonis) préférentiellement par radioastronomie. Contrairement au domaine visible et infrarouge, le rayonnement millimétrique des molécules n'est pas absorbé par les poussières cosmiques. En raison de l'absence de moment

dipolaire, l'acétylène et plus généralement les polyynes (longues chaînes carbonées) ne sont cependant pas détectables dans le domaine millimétrique [2].

Sous l'effet de la zone pulsante, et soumises à la pression radiative interne, ces espèces peuvent se condenser en agrégats, grossir en grains et entraîner avec elles du gaz. Un vent stellaire se développe et induit une dilatation de l'ECS, à l'origine d'une perte de masse. Winters et *al.* [45] ont récemment montré qu'il était possible d'estimer le taux de perte de masse des étoiles à partir des indices de couleur dans le proche infrarouge (domaine spectral qui a été systématiquement exploré par le projet européen DENIS). Selon une estimation des mécanismes d'éjection, élaborés à l'aide de méthodes d'intégration numérique qui prend en compte l'hydrodynamique des vents, la chimie des gaz circumstellaires et la formation de poussières, les vents des étoiles AGB sont considérés lents (quelques kilomètres par seconde), variables (100 à 10^6 ans) et structurés (poreux). Les rayons des étoiles AGB peuvent s'étendre jusqu'à 10^{18} cm et leur taux de perte de masse varie continuellement en fonction de la structure interne des vents pour atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{-8} à $10^{-4} M_{\odot} \cdot \text{an}^{-1}$. Des molécules filles peuvent être irradiées par le champ de radiation interstellaire ou survivent dans des petits globules de matière plus denses (dusty clumps). *Les étoiles carbonées en phase de perte de masse sont considérées comme les plus importants contributeurs au renouvellement des milieux interstellaires en matière carbonée.*

VII. Motivations

La température relativement modérée des géantes AGB en fait des sources infrarouges intenses, l'étoile IRC+10216 est par exemple l'objet le plus brillant du ciel dans ce domaine de longueur d'onde, après le Soleil. La forte opacité associée aux molécules polyatomiques génère un important effet de serre qui doit nécessairement être pris en compte pour modéliser le bilan radiatif de ces étoiles et contraindre les paramètres physiques intervenant dans leur modélisation [21]. Malheureusement, à de telles températures, les modèles spectroscopiques ne reproduisent que très imparfaitement les spectres infrarouges observés, en raison de l'incomplétude des basses de données spectroscopiques moléculaires. Les bases HITRAN [46,47] et GEISA [48] sont très utilisées mais elles se limitent à la température ambiante car elles ont été élaborées pour répondre à des problématiques liées à la physique de l'atmosphère terrestre. En connaissant la fonction de partition totale de la molécule, il est certes théoriquement possible d'extrapoler les intensités recensées vers les hautes températures. Mais cette extrapolation ne résout pas le problème des transitions rovibrationnelles à haute valeur de quanta rotationnels, ni des nombreuses bandes chaudes manquantes, dont l'observation nécessite le recours aux hautes températures. En pratique, ces bases de données sont donc inexploitable dès que les températures excèdent quelques centaines de degrés. D'autres bases de données spectroscopiques permettent de

générer des spectres synthétiques à haute température, mais elles sont limitées à quelques molécules. On peut citer CDSD-4000 pour le dioxyde de carbone [49,50], ainsi que HITEMP qui recense les transitions de H_2O , CO_2 , CO , OH et NO qui interviennent dans des problématiques liées à la combustion. Il apparaît donc nécessaire de produire des données spectroscopiques infrarouge de laboratoire à haute température pour enrichir les bases de données incomplètes, notamment en ce qui concerne les hydrocarbures simples tels que CH_4 , C_2H_2 ou encore C_2H_4 observées en abondance dans les ECS. Trois objectifs ont donc été définis. Le premier consiste à enregistrer des spectres d'émission d'hydrocarbures à haute résolution et à haute température dans le moyen infrarouge. Le deuxième vise à produire de nouvelles sections efficaces d'absorption intégrées. Le troisième est axé sur l'attribution des énergies et des quanta rotationnels du plus bas niveau des transitions observées, à partir de la méthode à deux températures. Ces objectifs se sont appuyés sur le développement d'un modèle de transfert radiatif.

Par ailleurs, les processus chimiques conduisant à la formation et la croissance des espèces, identifiées et recensées dans le **Tableau 3**, sont mal connus. L'essor des modèles de cinétique chimique pour les ECS est relativement récent, contrairement aux avancées réalisées par les modèles de chimie du milieu interstellaire [51]. En tenant compte des paramètres physiques (géométrie, effets de pertes de masse et d'ondes de choc, vitesse d'expansion, température, abondance initiale des espèces stables,...) des ECS, l'interprétation des modèles détaillés de photochimie développés par Cherchneff et *al.* [30-32], Millar et *al.* [40], Agundez et *al.* [41], Doty et *al.* [42] et Tielens et *al.* [44] semble montrer que les molécules filles telles que les radicaux CN et C_2H ou les ions C_2H_2^+ et C^+ générés par photodestruction, peuvent réagir avec d'autres molécules afin de produire des chaînes carbonées de plus en plus complexes.

La température, la nature des combustibles et les voies réactionnelles des produits par pyrolyse au sein des ECS sont très proches de celles rencontrées dans les domaines de la cinétique chimique à haute température, en particulier la chimie des flammes [2,31,32,44,52,53]. Par analogie, on s'attend à la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) qui sont considérés soit comme les briques élémentaires soit comme les traceurs des particules de suie.

Les HAP sont produits au cours des processus de combustion incomplète et leur synthèse est dépendante des conditions locales du milieu (température, densité, richesse¹²,...). L'environnement dans lequel évoluent les HAP peut rapidement affecter leur état de charge et d'hydrogénation, modifiant ainsi leurs propriétés physicochimiques.

¹² On appelle richesse, le rapport de la quantité de matière de combustible sur celle du dioxygène dans les conditions expérimentales divisé par le même rapport à la stœchiométrie.

Frenklach et *al.* furent les premiers à développer un modèle de formation des HAP, voire de la création des particules de suie, reposant sur le mécanisme itératif HACA (Hydrogen Abstraction Carbon Addition) qui contient approximativement cent réactions et quarante espèces [53]. Selon ce schéma, l'addition de molécules d'acétylène (ou d'espèces fortement insaturées telles que le butadiène) pour former des chaînes acétyléniques à six atomes de carbone aboutissent à la cyclisation et à la génération du radical phényle C_6H_5 qui peut se stabiliser ensuite en benzène C_6H_6 par addition d'hydrogène. D'autres hypothèses relatives à la formation du C_6H_5 et du C_6H_6 existent, citons par exemple : la recombinaison de deux radicaux propargyle C_3H_3 proposée par Miller et Melius [54], l'addition du radical butadiényle $n-C_4H_5$ ou du radical buta-èn-yn-yle $n-C_4H_3$ sur l'acétylène et la recombinaison des radicaux méthyle et du cyclopentadiényle $c-C_5H_5$ (voie minoritaire par rapport aux autres) [55]. Une partie du schéma réactionnel fut ensuite recyclé pour modéliser la chimie des ECS incluant la formation des HAP (Frenklach et Feigelson [56]). Le modèle amélioré par Cherchneff et *al.* [53] recense 752 réactions et implique 68 espèces observées et quelques unes non observées. Selon ce scénario, les HAP et les poussières carbonées se forment en abondance dans la couche la plus proche de la photosphère (quelques rayons stellaires, $1R_\odot \sim 6,960.10^8$ m). Les espèces obtenues résultent d'une chimie hors équilibre qui s'explique par les effets des ondes de chocs.

Paradoxalement, l'émission infrarouge caractéristique des HAP excités par des photons UV reste indétectable dans les ECS. Le déficit de rayonnement UV dans ces environnements a été avancé pour expliquer ces observations [57]. Alternativement, les particules générées dans les ECS pourraient constituer les précurseurs des HAP remettant fortement en cause les modèles actuels. Sous cette hypothèse, les HAP seraient produits plus tard (dans la phase post-AGB) par photo-désorption UV de solides dont la structure comporte des îlots aromatiques reliés par des ponts aliphatiques [35].

Les modèles ne prédisent pas correctement les chemins réactionnels de nombreuses espèces observées. Ceci est probablement dû à la complexité de la structure physique de ces environnements, au couplage entre dynamique et chimie, et au manque criant de données cinétiques et thermodynamiques dans un large domaine de conditions. En particulier, les réactions impliquant des espèces excités ou des ions. Certaines données restent très difficiles à obtenir en laboratoire : des méthodes de synthèse chimique complexes sont nécessaire pour élaborer des cyanopolyynes et des HAP ; l'utilisation de diagnostics optiques très sélectifs sont nécessaires pour sonder des produits à abondance réduite et à faible durée de vie ; etc. Malgré certains travaux de modélisation qui s'étendent jusqu'à la formation des espèces contenant du silicium et du soufre susceptibles de participer à la formation des grains de poussières, l'évolution chimique présente dans ces environnements reste très controversée. Par exemple, la récente découverte de

vapeur d'eau dans les couches profondes de l'ECS de IRC+10216 peut s'expliquer par différents chemins réactionnels. Une voie plausible est la dissociation du CO [29] ou de l'oxyde de silicium SiO [58] à partir d'un champ de photons UV interstellaires qui pénètrent en profondeur dans l'ECS en raison de sa structure inhomogène (« dusty clumps ») [5]. Une autre voie proposée repose sur la synthèse du radical hydroxyle OH initié par une onde de choc [33].

Parmi toutes les espèces détectées (voir **Tableau 3**), on retrouve un nombre significatif de cyanopolyynes. Herbst et Leung [59] ont montré que les réactions neutre-neutre du type :



peuvent constituer une route dominante dans la formation des cyanopolyynes. Le radical CN principalement formé par photodissociation de HCN [29] a été observé dans plus de quarante étoiles oxygénées et carbonées, avec un niveau d'abondance relative¹³ allant de 2.10^{-7} à 5.10^{-6} . Cette valeur est comparable à l'abondance relative de HC₃N [60]. Les cyanopolyynes HC_nN, avec *n* compris entre 2 et 9, ont tous été identifiés dans les ECS des géantes carbonées. Leur abondance relative peut atteindre des valeurs très élevées de 10^{-6} [60]. C'est dans ce contexte qu'une étude de cinétique chimique de ces chaînes de destruction du radical CN à haute température a été décidée. Notre objectif est de fournir des données de laboratoire fortement réclamées par les modélisateurs et de mieux comprendre la chimie carbonée à l'œuvre dans ces environnements.

¹³ L'abondance d'un élément X est calculée par rapport à l'hydrogène (en nombre d'atomes).

VIII. Contenu général

Mon manuscrit résume les avancées techniques et expérimentales réalisées durant mon travail de thèse et s'articule de la manière suivante :

- Il s'agit en premier lieu de caractériser les performances de la source haute température et du réacteur en écoulement utilisés dans le cadre de ce travail, pour mesurer, d'une part, des constantes de vitesse globales de réaction et, d'autre part, des spectres d'émission infrarouge de molécules polyatomiques (**Description et caractérisation du prototype expérimental**)
- Un second volet de mes recherches est consacré à la production de données de cinétique dans la gamme de températures typiques des environnements chauds de l'ECS des géantes carbonées. Les réactions ciblées impliquent le radical CN et une série d'hydrocarbures contenant trois ou quatre carbones, espèces abondamment observées dans les ECS et susceptibles de conduire à la formation des cyanopolyynes [36,38] (**Réactivité de gaz circumstellaires à haute température**).
- Le troisième volet est dédié à l'obtention de spectres d'émission infrarouges du méthane, de l'acétylène et de l'éthylène considérés comme des espèces stables et les plus significatives pour les environnements de l'ECS des géantes carbonées. Les données obtenues serviront à alimenter les banques des données spectroscopiques accessibles à la communauté astrophysique (**Spectroscopie d'émission infrarouge de gaz circumstellaires à haute température**).

IX. Bibliographie

1. http://astrochymist.org/astrochymist_ism.html
2. A. Omont, *Molecules in the Stellar Environment*, chp: *Polyynes and Polycyclic Aromatic Molecules in C-rich Circumstellar Envelopes* (1994).
3. J. Cami, J. Bernard-Salas et al. *Science* N° 5996. 329, 1180-1182 (2010).
4. K. R. G. Roberts, K. T. Smith, P. J. Sarre. *R. Astron. Soc.* 000, 1-10 (2011).
5. L. Decin, M. Agundez et al. *Nature* 09344, 467, 64-67 (2010).
6. D. A. Neufeld, E. Gonzalez-Alfonso et al. *Astro. J. Lett*, 727:L28 (5pp) (2011).
7. <http://aramis.obspm.fr/~lebertre/>
8. http://irfu.cea.fr/Sap/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast_visu.php?id_ast=1430
9. Thèse C. Bot, *Le milieu interstellaire et le cycle des grains dans le petit nuage de Magellan* (2005).
10. <http://nanogoogle.hautetfort.com/archive/2011/10/18/geantes-rouges1.html>
11. E. E. Salpeter. *Phys. Rev.* 88, 547-553 (1952).
12. Thèse E. Dufour, *Nucléosynthèse dans les étoiles de la branche asymptotique* (2005).
13. A. I. Boothroyd, I. J. Sackmann. *Astrophysical J.* 510, 232-250 (1999).
14. S. Cassisi, H. Schlattl, M. Salaris, A. Weiss. *Astrophysical J.* 582, 43-46 (2003).
15. H. J. Habing, H. Olofsson. *Asymptotic Giant Branch Stars* (2003).
16. H. Olofsson. *Physica Scripta* 014028 (2008).
17. L. M. Ziurys. *PNAS* N° 33. 103, 2274-12279 (2006).
18. M. Busso, R. Gallino, D. L. Lambert et al. *Astrophysical J.* 557, 802-821 (2001).
19. S. E. Woosley, J. R. Wilson, G. J. Mathews et al. *Astrophysical J.* 32, 153-190 (1994).
20. O. Straniero, A. Chieffi, M. Limongi, M. Busso et al. *Astrophysical J.* 478, 332-339 (1996).
21. U. G. Jorgensen. *Molecules in the Stellar Environment*, *Lecture Notes in Physics.* 428 (1994).
22. R. Neri, C. Kahane et al. <http://aas.aanda.org> (1998).
23. I. C. Leao, P. de Laverny et al. *Astronomy and Astrophysics.* 455, 187-194 (2006).
24. N. Mauron et P. J. Huggins. *Astronomy and Astrophysics.* 452, 257-268 (2006).
25. E. De Beck, R. Lombaert, M. Agundez et al. *Astronomy and Astrophysics* N°17635 (2012).

26. N. Mauron et P. J. Huggins. *Astronomy and Astrophysics*. 349, 203-208 (1999).
27. G. Weigelt, Y. Y. Balega et *al.* *Astronomy and Astrophysics*. 392, 937-943 (2002).
28. J. D. Monnier, R. Millan-Gabet et *al.* *Astrophysical J.* 605, 436-461 (2004).
29. R. Bachiller, A. Fuente et *al.* *Astronomy and Astrophysics*. 319, 235-243 (1997).
30. I. Cherchneff, J.R. Barker. *Astrophysical J.* 394, 703-716 (1992).
31. I. Cherchneff. *Astronomy and Astrophysics*. 456, 1001-1012 (2006).
32. I. Cherchneff. *EAS, EDP Sciences*. 46, 177-189 (2011).
33. L. Decin, J. Cernicharo et *al.* *Astronomy and Astrophysics N° 14562* (2010).
34. J. P. Fonfría, J. Cernicharo et *al.* *Astrophysical J.* 673, 445-469 (2008).
35. J. Cernicharo, A. M. Heras, J. R. Pardo et *al.* *Astrophysical J.* 546, 127-130 (2001).
36. M. A. Cordiner, T. J. Millar. *Astrophysical J.* 697, 68-78 (2009).
37. T. I. Hasegawa, S. Kwok, N. Koning, K. Volk. *Astrophysical J.* 637, 791-797 (2006).
38. E. Herbst, C. M. Leung. *Astronomy and Astrophysics*. 233, 177-180 (1990).
39. M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb et *al.* *Astrophysical J.* 652, 141-144 (2006).
40. T. J. Millar, C. Walsh, M. A. Cordiner et *al.* *Astrophysical J.* 662, 87-90 (2007).
41. M. Agúndez, J. Cernicharo et *al.* *Astrophys Space Sci.* 313, 229-233 (2008).
42. S. Doty, C. M. Leung. *Astrophysical J.* 502, 898-908 (1998).
43. P. D. Gensheimer. *Astrophysical J.* 479, 75-78 (1997).
44. A. G. G. M. Tielens, S.B. Charnley. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*. 27, 23-51 (1996).
45. J. M. Winters, T. Le Bertre et *al.* *Astronomy Astrophysical*. 361, 641-659 (2000).
46. L.S. Rothman et *al.* *J. Quant. Spectr. & Rad. Transfer*. 96, 139-204 (2005).
47. L.S. Rothman et *al.* *J. Quant. Spectr. & Rad. Transfer*. 110, 533-572 (2009).
48. N. Jacquinet-Husson et *al.* *J. Quant. Spectr. & Rad. Transfer*. 95, 429-467 (2005).
49. A. Tashkun, V.I. Gordon et *al.* *J. Quant. Spectr. & Rad. Transfer*. 112, 1403-1410 (2011).
50. L. S. Rothman, I. E. Perevalov. *J. Quant. Spectr. & Rad. Transfer*. 111, 2139-2150 (2010).
51. J. Woodall, M. Agundez et *al.* *Rev. Astronomy and Astrophysics*. 466, 1197-1204 (2007).
52. L. Biennier, R. Georges, V. Chandrasekaran et *al.* *Carbon*. 47, 3209-3305 (2009).
53. I. Cherchneff. *Astronomy and Astrophysics*. 545, A12 (2012).

54. J. A. Miller et C.F. Melius. Combust. And Flame. 91, 21-39 (1992).
55. M. Frenklach et J. Warnatz. Combustion Science and Technology. 51, 265-283 (1987).
56. M. Frenklach, E.D. Feigelson. Astrophysical J. 341, 372-384 (1989).
57. M. Matsuura, G.C. Sloan, J. Bernard-Salas et *al.* Organic Matter in Space N°251 (2008).
58. K. Willacy, I. Cherchneff. Astronomy and Astrophysics. 330, 676-684 (1998).
59. E. Herbst et C. M. Leung. Astronomy and Astrophysics. 233, 177-180 (1990).
60. H. Olofsson. Proceedings of the dusty ans molecular universe: a prelude to Herschel and ALMA. 233-228 (2005).

Chapitre 1 : Instrumentation

I. Etat des lieux avant la thèse

Une source haute température versatile (HES pour « High Enthalpy Source »), basée sur le chauffage ohmique d'un échangeur thermique en graphite poreux, a été développée lors d'une thèse réalisée à Rennes par Thiévin [1]. L'objectif initial était double : i) générer des écoulements gazeux hypersoniques à basse pression pour reproduire la couche de choc qui se développe à l'avant des engins hyper véloces ii) enregistrer les spectres d'émissions infrarouge de gaz à haute température.

Un des atouts de la source HES réside dans le caractère stationnaire de l'écoulement qu'elle génère qui la rend compatible avec un large éventail de techniques analytiques de pointe. Sa combinaison avec un interféromètre par transformé de Fourier à haute résolution a permis d'enregistrer des spectres d'émission dans le domaine de l'infrarouge moyen, à la résolution Doppler, du CH_4 et du C_2H_2 sur une gamme de température qui s'étend jusqu'à 1850 K [1,2]. La description et le principe de fonctionnement du dispositif expérimental appliqué à la spectroscopie haute température sont décrits en détail dans le paragraphe **IV**.

La collaboration entre l'équipe d'Astrophysique de Laboratoire, le Department of Aerospace Engineering et le Department of Inorganic and Physical Chemistry de l'Indian Institute of Science de Bangalore (IISc) a donné naissance à un réacteur chimique haute température reposant sur la source HES. Un des axes du projet, dans lequel je me suis impliquée, visait à explorer la réactivité des espèces hydrocarbonées observées dans les ECS des géantes rouges riches en carbone, au-delà des limites de pressions et de températures qui étaient atteintes par les approches expérimentales alors utilisées. Les étapes de caractérisation du nouveau réacteur s'appuient sur un travail de modélisation de l'écoulement du fluide à haute température et de ses transferts thermiques avec les parois du réacteur. La validation du prototype a été réalisée par la mesure de la cinétique de la réaction du radical cyano CN avec le propane, connue sur une large gamme de température.

La description du dispositif expérimental est précédée d'une brève comparaison des différents procédés les plus favorables pour mesurer des données de cinétique chimique d'espèces astrophysiques à haute température.

II. Etat de l'art des procédés d'étude en cinétique chimique à haute température

Peu de procédés expérimentaux développés pour la production de gaz chauds, neutres, et à l'équilibre thermodynamique local permettent des mesures de cinétique chimique de façon continue dans la gamme de température allant de 300 à 3000 K. En deçà de 1650 K, les mesures sont réalisées dans des réacteurs alimentés en flux continu ou dans des réacteurs quasi-statiques, le relais étant pris au-delà par les tubes à choc.

Les réacteurs tubulaires à écoulement continu et les réacteurs quasi-statiques sont essentiellement utilisés en cinétique élémentaire dans le domaine de la combustion. Ils couvrent une large gamme de température (<1650 K) et de pression (1-760 torr).

En pratique, les réacteurs à écoulement continu sont constitués d'un tube fermé par des fenêtres en pyrex ou en quartz qui permettent de sonder le milieu réactionnel par faisceau laser [3-10]. Leurs parois sont entourées de cordons chauffants électriques. Ces réacteurs sont en général équipés d'un thermocouple en leur centre. Un échangeur thermique sous la forme d'un tube en carbure de silicium améliore l'efficacité du chauffage des gaz de certains réacteurs [11-13]. L'hélium ou l'argon est un choix commun en tant que gaz caloporteur dans ce genre d'expérience, en raison de leur faible inertie, leur haute conductivité thermique, et leur excellent coefficient de diffusion (voir chapitre 2). Les réactifs de nature atomique ou radicalaire sont générés *in situ* en continu par décharge micro-ondes [14] ou par photolyse [4-6]. Leur configuration tubulaire les rend sensibles aux pertes thermiques par les parois et aux phénomènes de diffusion. Par ailleurs, la formation de réactions hétérogènes des radicaux aux parois est souvent inévitable [4]. Divers traitements de surface tels que le recouvrement PTFE ((C₂F₄)_n) et les cires halogénées existent pour réduire ces réactions parasites. Dans la majorité des études cinétiques entreprises sur des réactions élémentaires de type radical + molécule, le radical est en concentration fortement minoritaire par rapport à celle du réactif moléculaire (c'est la cinétique en pseudo premier ordre, voir chapitre 3). Parmi les nombreuses méthodes de détection des radicaux employées pour ces études, citons par exemple : la fluorescence, la résonance paramagnétique électronique (RPE)¹ et la spectrométrie de masse.

¹ La RPE ou la résonance de spin électronique (electron spin resonance – ESR) consiste à mesurer la concentration absolue des espèces paramagnétiques, c'est-à-dire celles possédant un moment magnétique permanent. Les raies du spectre RPE, obtenu par effet Zeeman, correspondent aux transitions entre les divers sous-niveaux magnétiques. Cette technique s'applique à la majorité des atomes (O, H, Cl, Br,...) d'intérêt atmosphérique et à un grand nombre d'espèces diatomiques (O₂, OH, NO, ClO, SO,...).

Les réacteurs quasi-statiques sont constitués d'une enceinte de forme variable dans laquelle le mélange gazeux est introduit à faible vitesse. En générale, la réaction est initiée de manière photochimique et le mode de création des réactifs est impulsif. Les mesures de cinétique entreprises ne sont pas gênées par les réactions parasites aux parois du fait de la détection en temps réel des espèces se trouvant au centre de l'enceinte. Cependant, l'emploi de technique de sonde telle que la fluorescence induite par laser limite le domaine vers les hautes pressions suite à la réduction du signal de fluorescence due à la désactivation collisionnelle de l'espèce excitée.

Les tubes à choc sont employés dans différents domaines tels que la combustion, l'initiation de détonations, l'aérospatiale et l'astrophysique (pour l'étude à très haute température des bandes d'absorption ou d'émission des étoiles) [15-18]. Un tube à choc repose sur la production d'une onde de choc intense dans un gaz par rupture d'une membrane séparant une chambre en surpression d'une chambre en dépression. Le passage de l'onde de choc provoque une compression adiabatique et homogène d'un gaz en un temps inférieur à la microseconde. L'onde de compression est associée à une élévation brutale de la température jusqu'à plusieurs milliers de kelvins et de la pression jusqu'à plusieurs milliers de kilopascals, pendant une durée typique d'une milliseconde, ce qui peut décomposer thermiquement les molécules précurseurs du gaz en radicaux. L'intérêt des tubes à choc est de permettre la mesure de la réactivité d'espèces gazeuses en minimisant les effets catalytiques des parois du réacteur. Ils possèdent néanmoins l'inconvénient d'être lourds à opérer et sont par conséquent gourmands en temps de mise en œuvre. Le caractère transitoire du procédé impose le choix de diagnostics optiques rapides et sensibles. Les tubes à choc sont, de ce fait, incompatibles avec la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. De plus, l'analyse en cinétique chimique est souvent compliquée par des réactions secondaires entre espèces neutres, *a priori* inconnues.

III. Dispositif expérimental appliqué aux études cinétiques à haute température

III.1. Description générale et principe de fonctionnement

La **Figure 1** présente le schéma du prototype expérimental haute température utilisé pour étudier des réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse. Notre prototype est constitué d'un réservoir à haute pression, d'une source HES et d'un réacteur chimique maintenu à basse pression et équipé d'un système de détection optique. Initialement, le réservoir se remplit d'un mélange de gaz froid. Le mélange contient l'hydrocarbure étudié fortement dilué dans un gaz porteur. Le mélange froid traverse la source HES pour être porté à une température comprise

entre 300 et 1200 K. Le mélange chauffé est éjecté dans le réacteur chimique tubulaire dont le diamètre interne (35 mm) est adapté au flux gazeux de sorte à ce que les couches limites mécaniques et thermiques générées par les parois ne perturbent pas le cœur de l'écoulement (voir chapitre 2). Le gaz précurseur du deuxième réactif est introduit dans le mélange à l'aide de deux injecteurs capillaires montés transversalement en vis-à-vis. Le mélange gazeux est homogénéisé et freiné à l'aide d'une grille en tungstène positionnée à quelques millimètres en aval des capillaires. L'écoulement est entretenu en continu dans le réacteur grâce à une connexion à un groupe de pompage situé dans un local inférieur. Deux lasers pulsés commandés par un générateur de délai sont utilisés pour la mise en œuvre de la technique PLP-LIF (Pulsed Laser Photolysis - Laser Induced Fluorescence). Les faisceaux pénètrent le réacteur par l'intermédiaire de fenêtres à angle de Brewster². Le faisceau du laser UV est introduit dans l'axe de l'écoulement et génère une colonne de radicaux par photolyse du gaz précurseur. Le faisceau du laser sonde est introduit transversalement et intersecte avec la colonne de radicaux au cœur de l'écoulement. La température de réaction se détermine à partir du spectre d'émission de fluorescence du radical. Un système optique composé d'un miroir et de deux lentilles collecte la fluorescence qui est convertie en courant par un photomultiplicateur (PM). La disparition des radicaux, en concentration minoritaire par rapport à celle de l'hydrocarbure, est sondée temporellement par la technique LIF. La constante de vitesse globale de la réaction est extraite de la courbe de décroissance temporelle du radical.

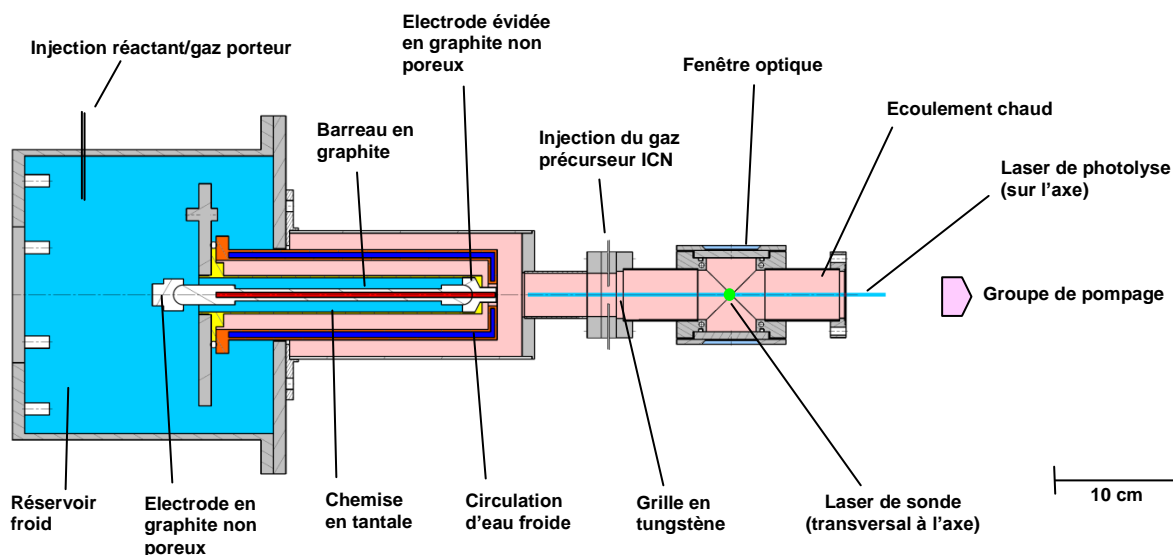


Figure 1 : Schéma du prototype expérimental haute température utilisé pour la cinétique chimique.

² L'angle de Brewster, déterminé par la formule de Snell-Descartes, correspond à l'angle d'incidence auquel la lumière d'une certaine polarisation n'est pas réfléchi. Le rayon réfracté et la direction attendue pour le rayon réfléchi forment un angle droit.

III.2. Source haute température (HES)

La source HES, représentée sur la **Figure 2**, repose sur un barreau en graphite poreux qui constitue un échangeur thermique compact et efficace. Les pores du graphite offrent en effet une très grande surface d'échange cumulée. Ce barreau, schématisé sur la **Figure 3**, est évidé en son centre sur une longueur de 206 mm et un diamètre interne de 4 mm. Le choix du graphite a été dicté par sa très bonne tenue aux hautes températures, sa porosité ouverte et sa résistivité électrique comprise entre 0,25 et 0,40 Ω qui autorise son chauffage par effet Joule. Cependant le graphite interdit l'utilisation de gaz oxydants susceptibles de réagir avec le graphite à haute température (combustion du graphite selon l'équation suivante : $C + 1/2O_2 \rightarrow CO$). Le barreau est maintenu dans une chemise en tantale, matériau réfractaire choisi pour son point de fusion élevée d'environ 3000°C, entre deux électrodes de graphite non poreux. Le rayonnement produit par la chemise en tantale est partiellement absorbé par un bouclier thermique en acier inoxydable refroidi par une circulation d'eau à 13°C. Une pellicule d'or revêt sa face interne, ce qui permet de rediriger le rayonnement sur la chemise et minimise par conséquent les pertes radiatives.

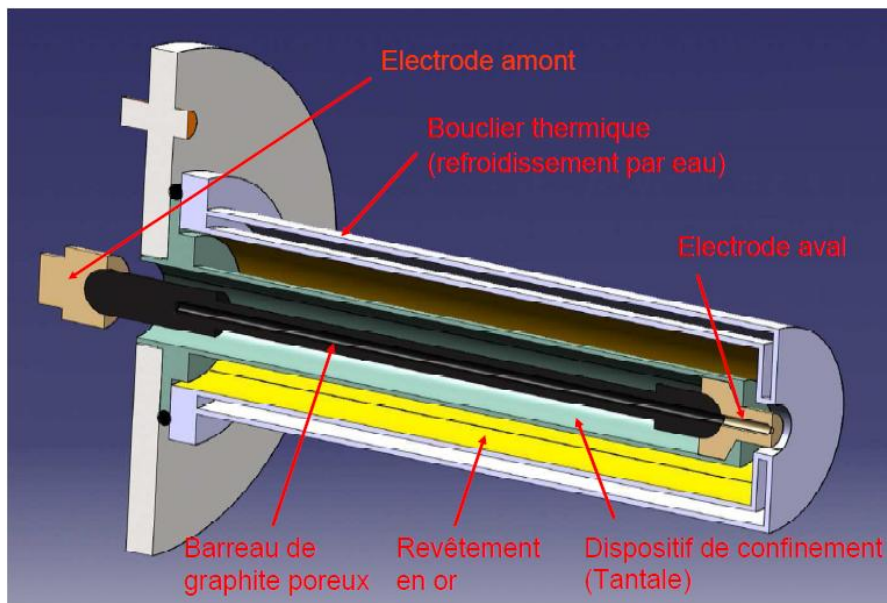


Figure 2 : Vue schématique en coupe de la source HES qui se compose d'un barreau en graphite poreux inséré dans une chemise de tantale, d'une pellicule d'or, et de deux électrodes positionnées en amont et en aval du barreau.

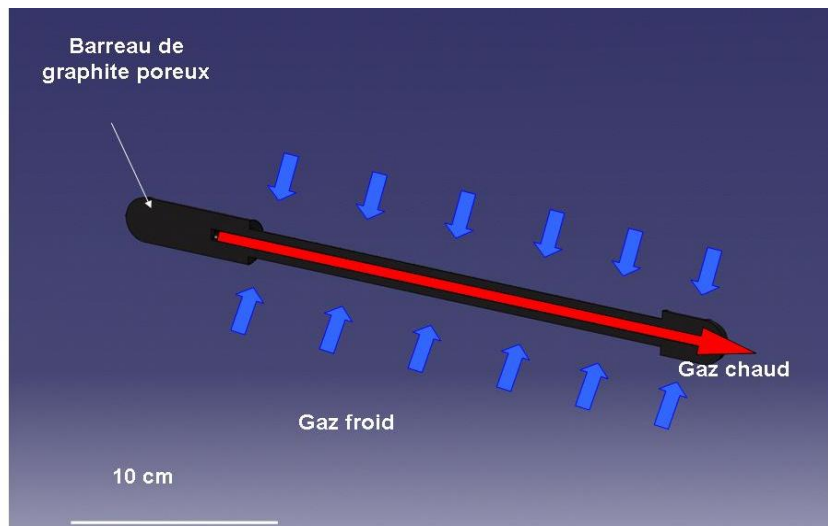


Figure 3 : Vue schématique en coupe du barreau en graphite poreux. Le mélange gazeux froid contenu dans le réservoir traverse les pores du barreau chauffé par effet Joule. Au cours de sa traversée, le gaz se réchauffe et se retrouve sur le canal central du barreau pour être éjecté vers le réacteur chimique.

Il est nécessaire de prendre garde au phénomène de dilatation des matériaux (graphite et acier inoxydable notamment) qui est d'autant plus important que la température est élevée. En effet, ce phénomène peut entraîner la rupture du barreau de graphite ou bien la détérioration du contact électrique. Un système de ressorts qui « absorbe » les dilatations tout en maintenant un bon contact électrique entre le barreau et les électrodes quelle que soit la température a été mis en place.

Le gaz froid contenu dans le réservoir est introduit par l'une des extrémités de la chemise en tantale et se confine sur le pourtour du barreau. Le gaz se réchauffe en traversant les pores du barreau cylindrique en graphite. Il migre vers la partie évidée du barreau qui le canalise vers le réacteur maintenu à une pression plus basse. Le barreau est alimenté par un débit de gaz important allant de 5 à 40 slm (litre par minute de gaz dans les conditions normales de pression et de température). L'électrode aval joue également le rôle d'injecteur sonique. Son extrémité, percée d'un trou d'environ 4 mm de diamètre, est prolongée au niveau du bouclier thermique afin d'éviter au flux gazeux d'être perturbé par ce dernier.

Les deux électrodes en graphite non poreux sont connectées à un générateur à caractéristique rectangulaire utilisé dans le mode à régulation de courant. Ce générateur est de type DSC 20150 de faible impédance et de tension fixe délivrant 90 A. Il est monté en série avec un module RSP 1500 permettant de gagner 35 A supplémentaires pour atteindre 125 A. La **Figure 4** présente l'évolution de la température T mesurée en fonction de la puissance P appliquée dans le barreau. La température suit une loi de puissance en fonction de P quelque soit la nature du gaz porteur.

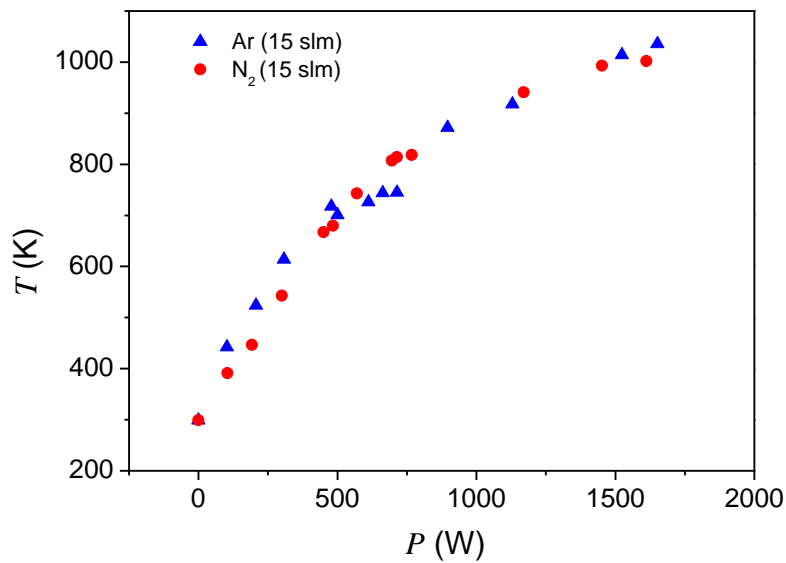


Figure 4 : Evolution de la température T estimée en fonction de la puissance électrique P dissipée dans le barreau en graphite poreux.

III.3. Réacteur chimique

L'échangeur thermique chauffe le gaz qui est ensuite injecté dans le réacteur tubulaire dont la pression, de l'ordre de 4,7 mbar, est régulée par un groupe de pompage. La différence de pression entre le canal du barreau et le réacteur produit une détente supersonique dans le réacteur. L'ensemble de ces phénomènes aérodynamiques est présenté en détail dans le chapitre 2. L'injection du gaz précurseur est réalisée par deux capillaires montés à contre-flux de manière à introduire efficacement le gaz précurseur dans l'écoulement. La **Figure 5** présente les capillaires de diamètre intérieur de 0,8 mm qui ont été installés à 80 mm en aval de la source HES afin de minimiser la décomposition du gaz précurseur dans un environnement chaud.

Avant d'atteindre le système de détection, le mélange réactionnel est brassé à l'aide d'une grille en tungstène³ (Goodfellow) de conductivité thermique estimée à $174 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à l'ambiante. Cette grille freine également l'écoulement, très rapide (supersonique) en sortie de barreau. Cette décélération très efficace permet au gaz de recouvrer la température qu'il avait dans le barreau, avant son éjection dans le réacteur. Nous avons choisi une grille à 64% de transparence afin de minimiser les pertes thermiques qu'elle provoque lors du ralentissement de l'écoulement (voir chapitre 2). La réduction de la vitesse du gaz dans le réacteur évite de plus la formation d'un

³ Espace nominal : 0,2 mm, pureté : 99,95 %, diamètre de fil : 0,05 mm.

réseau complexe d'ondes de chocs réfléchies sur les parois du réacteur qui auraient été responsables de l'apparition de forts et indésirables gradients de densité et de température.



Figure 5 : Photographie des injecteurs montés transversalement à l'écoulement et utilisés pour introduire le gaz précurseur en son cœur.

Les pressions du réservoir et du réacteur sont contrôlées à l'aide de jauges de pression de type Baratron (MKS 1000 torr et 10 torr). Les gaz sont injectés dans le réservoir et le réacteur par des lignes rigides en acier inoxydable ou souples en Téflon. Le débit massique Q de chaque gaz est régulé par un contrôleur Tylan calibré. Le **Tableau 1** présente le type des trois contrôleurs choisis ainsi que l'intervalle des valeurs Q de chaque gaz utilisé pour la campagne de mesure sur la cinétique de réaction.

Gaz	Type du contrôleur	Q / sccm
Porteur (Ar ou N ₂)	100 slm/He	10^4 - $1,5 \cdot 10^4$
Précurseur dilué dans Ar	300 sccm/N ₂	10 - 80
Hydrocarbure	100 sccm/N ₂	0 - 100

Tableau 1 : Type des trois contrôleurs Tylan et intervalle des valeurs Q utilisés pour l'étude expérimentale en cinétique de réaction (sccm=cm³.min⁻¹ « standard »).

Le gaz porteur et l'hydrocarbure sont introduits par l'arrière du réservoir de sorte à homogénéiser leur mélange. Notre choix du gaz porteur s'est porté sur l'argon ou sur l'azote en raison de leur fort débit masse et de leur caractère inerte. L'argon est préférentiellement utilisé car sa configuration monoatomique le rend plus facile à chauffer. Le gaz précurseur est introduit dans le

réacteur en petite quantité devant l'hydrocarbure afin de respecter les conditions de pseudo-premier ordre. Notre choix du gaz précurseur s'est porté sur l'iodure de cyanogène ICN dont la pression de vapeur saturante est voisine de 1,3 mbar à la température ambiante. De plus, le radical CN présente une forte absorption dans l'UV et un rendement de fluorescence élevé. Sa spectroscopie est bien connue et sa production par photolyse du gaz ICN à 266 nm est facilement accessible par l'utilisation d'un laser de type Nd:YAG (voir paragraphe III.4).

Quelques milligrammes du précurseur ICN (Fischer Scientific), composé solide à la température ambiante qui se présente sous la forme d'une poudre blanche d'une pureté de 99,5%, est déposé dans un récipient en verre dans lequel circule un flux contrôlé d'argon. L'argon entraîne les vapeurs d'ICN au travers d'une plaque en verre fritté qui assure l'homogénéité du mélange qui est acheminé jusqu'aux injecteurs. Le récipient en verre est protégé de la lumière afin de ralentir la dégradation d'ICN par photodissociation. L'expression caractérisant le débit massique $Q(\text{ICN})$ du gaz précurseur est donnée par l'équation suivante :

$$Q(\text{ICN}) = Q(\text{Ar}) \frac{P_v(\text{ICN})}{P_{\text{tot}} - P_v(\text{ICN})} \quad (\text{III.3-1})$$

où $P_v(\text{ICN})$ est la pression de vapeur du gaz précurseur, P_{tot} est la pression totale dans le récipient en verre et $Q(\text{Ar})$ est le débit massique d'argon injecté dans le récipient.

La basse pression du réacteur est maintenue à l'aide d'un groupe de pompes disponible mais surdimensionné. Le réseau est composé d'une pompe primaire ayant une capacité de pompage de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ suivies de deux pompes Roots montées en série ayant des capacités de pompage respectives de $2000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et $8000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. L'utilisation d'une vanne papillon permet de diminuer la conductance de la ligne, C , afin de réguler la pression dans le réacteur selon l'expression suivante :

$$\left(S_v^{-1} + C^{-1} \right)^{-1} = \frac{Q_v}{P_{\text{réact}}} \quad (\text{III.3-2})$$

où S_v est la capacité de pompage exprimée en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Q_v est le débit volumique exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{s}^{-1}$ et $P_{\text{réact}}$ est la pression du réacteur exprimée en atmosphère (atm).

III.4. Technique PLP-LIF et système de détection

III.4.1. Description et principe de fonctionnement de la technique PLP-LIF

Les moyens de diagnostic dits « classiques » consistent en la mesure de certains paramètres physiques par l'introduction d'une sonde dans le milieu à étudier. Ces méthodes trouvent leurs limites dans le caractère intrusif de la mesure puisque la sonde modifie de façon non négligeable le phénomène à observer [19,20]. Au cours d'un travail précédent, des mesures de température par thermocouple de type S (opérant jusqu'à 1600 °C) dans l'écoulement généré à la sortie du HES se sont montrées inefficaces. Les difficultés à extraire une température du gaz s'expliquent par la perturbation de l'écoulement au voisinage du thermocouple et par d'importants échanges radiatifs entre la jonction métallique du thermocouple et l'écoulement.

Les diagnostics optiques, en particulier les lasers, et les méthodes de traitement numérique des signaux et des images ont fait l'objet de développements récents en vue d'apporter des analyses expérimentales fines et quantitatives des processus physico-chimiques à l'œuvre dans différents écoulements en combustion, en aérodynamique, en plasma,... De nombreuses techniques de détection d'espèces chimiques en phase gazeuse sont des techniques dites d'absorption, basées sur la loi de Beer-Lambert rappelée ci-dessous :

$$I_{trans}(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)cl] \quad (\text{III.4-1})$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité initiale de la lumière introduite, $I_{trans}(\lambda)$ est l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon, c est la concentration de l'échantillon et $\sigma(\lambda)$ est la section efficace d'absorption de l'espèce chimique considérée et l est la longueur d'absorption de la lumière à travers l'échantillon.

La mesure de l'intensité $I_{trans}(\lambda)$ permet d'en déduire la concentration absolue de l'espèce sondée lorsque la section efficace d'absorption est connue. Cette technique a l'avantage d'être quantitative puisqu'on mesure directement la concentration. Elle présente cependant deux inconvénients. Premièrement, l'échantillon doit être suffisamment pur pour que le rayonnement ne soit pas absorbé par un autre constituant que celui que l'on veut sonder ; mais ce problème de sélectivité peut être résolu si on utilise des diodes lasers accordables ayant une largeur spectrale très étroite [21]. Deuxièmement, le problème peut provenir de sa sensibilité car le niveau de signal transmis I_{trans} est de l'ordre de grandeur du niveau de signal initial I_0 . C'est pourquoi la plupart des techniques d'absorption utilisent des systèmes multi-passages ou de cavités optiques afin de maximiser la longueur d'absorption. C'est le cas des cellules de White [22] ou de Herriott [23], et

de la technique CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) utilisant des lasers pulsés ou continus (cw-CRDS) [24]. Mercier et *al.* [25] ont mis à profit cette technique pour détecter l'espèce minoritaire CN formée dans une flamme de prémélange⁴ méthane/air de richesse⁵ 1,2 et stabilisée à 53 hPa. Leurs expériences réalisées sur la bande B-X du radical CN autour de 387 nm ont permis de mesurer une concentration maximale égale à $4,7 \cdot 10^9$ molécule.cm⁻³.

La technique PLP-LIF est un diagnostic optique non intrusif couramment employé en cinétique de réaction [19,20,26-28]. Deux lasers pulsés et synchronisés sont employés pour sa mise en œuvre qui se déroule en deux étapes évoquées à la suite du paragraphe.

La photolyse consiste à dissocier une molécule en deux ou plusieurs fragments suite à l'absorption, en général, d'un photon d'énergie supérieur à l'énergie de la liaison⁶. Les photons proviennent de sources lumineuses continues ou pulsées telles que les lampes à décharge [4,6] ou les lasers [5]. Les lampes fournissent un spectre large d'émission et sont par conséquent peu sélectives. En effet, elles peuvent conduire à la formation de nombreux photofragments qui se trouvent dans des états électroniques différents. En cinétique chimique, la technique de génération de radicaux doit présenter les meilleures caractéristiques de sélectivité, d'intensité et d'homogénéité. L'intensité du rayonnement doit être suffisamment élevée afin d'obtenir et de détecter une concentration radicalaire. L'homogénéité du rayonnement assure une concentration uniforme des espèces labiles créées dans le volume réactionnel, ce qui réduit les phénomènes de diffusion aux basses pressions. C'est dans ce contexte que la PLP a été choisie pour créer des radicaux CN. Les lasers présentent l'avantage de pouvoir générer en un temps très court, un rayonnement de largeur spectrale réduite, intense, collimaté, et ceci sur un large domaine spectral allant de l'UV à l'IR.

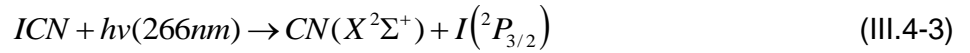
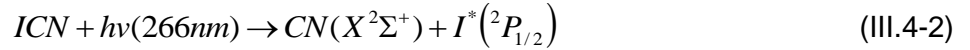
Il existe plusieurs voies possibles d'obtention du radical CN ($X^2\Sigma^+$). Une d'elles repose sur la photolyse de la molécule NCNO sur la gamme spectrale allant de 450 à 585 nm [29]. C'est par ce biais qu'ont été réalisées les expériences sur la réaction CN+O₂ par Sims et *al.* [30,31]. L'utilisation d'une radiation à 193 nm donne également lieu à la création du radical CN à partir des molécules BrCN ou ICN [32]. De nombreuses études ont été réalisées concernant la dynamique de photodissociation de l'ICN par rayonnement UV. Après une controverse concernant l'état des photofragments à la fin des années soixante-dix, une succession de résultats à la fois théoriques

⁴ On parle de flamme de prémélange lorsque les réactifs sont initialement prémélangés. Dans le cas contraire, on parle de flamme de diffusion.

⁵ Voir définition au paragraphe VII de l'introduction.

⁶ Il est possible de se référer à la base de donnée du Max-Planck-Institut [33] pour choisir la longueur d'onde la plus appropriée pour photolyser une espèce chimique.

et expérimentaux ont permis d'identifier le mécanisme [34,35]. Le radical CN est obtenu par l'un ou l'autre des chemins réactionnels suivants :



Suivant ces deux chemins, on aboutit à la création des radicaux CN libres dans leurs états électroniques fondamentaux avec une proportion de fragments dans des états vibrationnels excités (voir chapitre 3 et référence [36]). Quant à la distribution d'énergie rotationnelle, elle est composée de la superposition de composantes caractéristiques d'un équilibre de Boltzmann à basse et haute température [37,38].

La photolyse est réalisée au moyen d'un laser à solide Nd:YAG (GCR 190, Spectra-Physics) constitué d'un cristal de grenat d'yttrium et d'aluminium contenant des ions néodyme Nd^{3+} . Ces derniers sont optiquement pompés par des lampes flash pour subir une inversion de population afin de stimuler une émission à 1064 nm (rayonnement fondamental). Une cellule de Pockels appelée Q-Switch et positionnée dans la cavité optique du laser joue le rôle d'interrupteur optique. Lorsque l'interrupteur est fermé, les ions Nd^{3+} en inversion de population s'accumulent. L'effet laser se déclenche dès que le gain dépasse les pertes de la cavité optique. A cet instant, les ions Nd^{3+} excités se relaxent en continu et l'interrupteur s'ouvre pour libérer une impulsion laser. La durée des impulsions laser est de l'ordre de 8 ns, avec une fréquence de répétition de 10 Hz (soit 10 impulsions par seconde) optimale pour la stabilité en énergie. Le mode pulsé permet d'obtenir des impulsions laser dont la puissance est suffisante pour exploiter le domaine de l'optique non linéaire et par voie de conséquence des rayonnements lasers de plus courte longueur d'onde peuvent se produire. Le rayonnement fondamental émis par le laser Nd:YAG à 1064 nm est doublé en fréquence par un cristal à propriété optique non linéaire, ce qui génère un rayonnement vert à 532 nm (deuxième harmonique). Le rayonnement obtenu traverse un autre cristal non linéaire, ce qui génère un rayonnement ultraviolet à 266 nm (quatrième harmonique). L'impulsion laser ainsi produite à une énergie E_{photo} de l'ordre de 55 mJ pour une longueur d'onde λ_{photo} égale à 266 nm autorise la photodissociation du gaz précurseur ICN. Le flux de photons au niveau du réacteur est ainsi de l'ordre de $5,47.10^7 \text{ W.m}^{-2}$.

La LIF est une technique bien adaptée pour mesurer la réactivité dans des écoulements rapides (combustion, sprays) [19,20,26-28]. Elle correspond à un processus optique incohérent diffusé dans 4π stéradians (sr) de façon linéaire et non élastique. La méthode LIF s'applique à toute espèce qui réémet la lumière après excitation. Les états d'énergie mis en jeu ont la même

multiplicité de spin contrairement à la phosphorescence. L'observation de l'émission de fluorescence s'effectue à des longueurs d'onde supérieures ou égales à celle de la radiation excitatrice. La résonance correspond à la situation dans laquelle l'énergie de fluorescence est égale à l'énergie d'excitation. Parvenir à cette finalité nécessite donc une connaissance précise des niveaux d'énergie du traceur fluorescent ainsi que des processus photophysiques associés comme le « quenching », le « crossing over », la relaxation vibrationnelle, le « trapping » sous-entendu la réabsorption (se référer au diagramme de Jablonski [39]).

Au cours de sa thèse, Moralès [40] a examiné par un simple modèle de cinétique d'excitation et de désexcitation radiative [41] les différences entre les régimes linéaire et non linéaire⁷ utilisés en LIF. Il a montré que ces régimes jouent un rôle sur l'apparence globale du spectre d'émission du radical CN et sur la température de la distribution étudiée. Dans le cadre d'expériences en cinétique chimique à basse pression, les résultats de Moralès révèlent qu'il est très intéressant de réaliser l'étude spectroscopique du radical CN en régime linéaire non saturé (rendement de fluorescence considéré constant), car le « quenching » devient négligeable (la concentration du partenaire de relaxation collisionnelle est faible). De plus, le régime linéaire non saturé permet de s'affranchir d'éventuels problèmes cités ci-après.

- La possibilité de générer de la chimie induite par laser, de l'ionisation, etc. en raison de la forte intensité du faisceau sonde.
- L'élargissement du pied des bandes avec l'augmentation de l'intensité du faisceau sonde, qui peut induire des difficultés de traitement et d'analyse des spectres si les raies ne sont pas bien séparées.

La LIF est une méthode non-invasive ultra-sensible (limite de détection de 10^5 molécule.cm³) très utilisée pour sonder *in situ* des espèces minoritaires et/ou intermédiaires présentes dans l'écoulement réactif. Elle est en ceci supérieure aux méthodes d'absorption [19,20,26-28]. En effet, l'atout majeur des molécules fluorescentes réside dans leurs facultés intrinsèques à réémettre un rayonnement lumineux intense avec un rendement de fluorescence élevé ce qui autorise leur sondage instantané dans un écoulement sur plusieurs centimètres de large avec de bonnes résolutions temporelle (~10 ns) et spatiale (~100x100 μm²). L'excitation UV laser possédant une grande finesse spectrale permet une excitation sélective des raies bien distinctes

⁷ Le régime linéaire correspond à un domaine où la population de l'état excité est directement proportionnelle à l'intensité du laser de sonde. Lorsque l'énergie du laser de sonde s'accroît de trop, le régime non linéaire est atteint. La valeur limite de la population de l'espèce excitée a l'allure d'un plateau. Ce phénomène, appliqué à un système à deux niveaux est appelé la « saturation ». Il est très bien connu des spectroscopistes. Il indique qu'il est impossible d'inverser totalement une population car l'émission stimulée augmente avec la population du niveau excité.

d'un spectre d'une molécule simple (mono-, di- ou triatomique). La probabilité d'exciter deux molécules de ce type simultanément, pour la même longueur d'onde, est quasi nulle. Cependant, l'excitation d'autres molécules complexes polyatomiques à spectre continu est possible (*i.e.* les PAH neutres dans l'UV ; notons que nombre de PAH ionisés ne fluorescent pas).

Le laser de sonde utilisé est un laser à colorant Continuum modèle ND6000 pompé par un laser Nd:YAG triplé en fréquence. Ce laser est accordé à une longueur d'onde égale à 388 nm correspondant à une transition rovibronique du radical CN ($25743,69\text{ cm}^{-1}$ entre les états vibrationnels de première excitation $B^2\Sigma^+$ et fondamental $X^2\Sigma^+$). Situé sur le premier état $B^2\Sigma^+$, le radical CN se relaxe vers différents niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental en émettant des photons (voir **Figure 6**).

Le radical CN possède un spectre de fluorescence de résonance compris entre 383 et 388 nm. Le faisceau incident du laser de sonde est diffusé par les espèces présentes dans l'écoulement et par les parois. Il est donc nécessaire de travailler hors résonance afin de minimiser le signal provenant des photons diffusés. La transition étudiée ($v'=0 \rightarrow v''=1$) a une longueur d'onde égale à 420 nm. Elle est moins intense que la transition $v'=0 \rightarrow v''=0$ car cette dernière présente un meilleur recouvrement de ses fonctions d'ondes (d'après le principe de Franck-Condon).

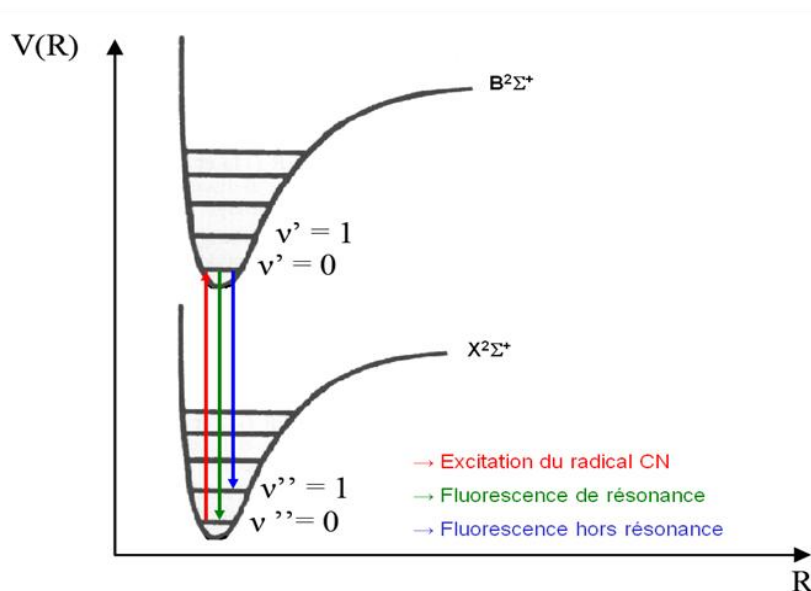


Figure 6 : Courbes de potentiel $V(R)$ en fonction du rayon internucléaire R du radical CN et transitions du premier niveau vibrationnel de l'état électronique excité vers différents niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental du radical CN.

Le faisceau du laser de pompe de 65 mJ par impulsion à 355 nm quitte la cavité optique du laser Nd:YAG et entre dans la cavité optique du colorant. La cavité optique du laser à colorant comprend trois parties : l'oscillateur, le préamplificateur et l'amplificateur. Il délivre une gamme de longueurs d'onde spécifique du colorant utilisé. Généralement, cette gamme s'étend sur 20 nm environ et un réseau de diffraction plan, situé dans la cavité de l'oscillateur et positionné selon un montage Czerny-Turner, sélectionne la longueur d'onde choisie. Ce rayonnement est ensuite amplifié par émission stimulée dans les étages préamplificateur et amplificateur. Le colorant utilisé pour cette étude est l'hexalite 389 (Exciton) dilué dans du 1,4-dioxane (Optoprim)⁸. L'hexalite 389 fluoresce après une excitation à 355 nm et couvre une gamme de longueur d'onde allant de 380 à 389 nm. La durée des impulsions laser est de l'ordre de 8 ns, avec une fréquence de répétition de 10 Hz optimale pour la stabilité en énergie. L'impulsion laser ainsi produite à une énergie E_{sonde} de l'ordre de 3 mJ pour une longueur d'onde λ_{sonde} à 388 nm, permet l'excitation des radicaux CN. La taille du faisceau du laser de sonde est de l'ordre de 3 mm alors que celle du laser de photolyse est estimée à 8 mm.

Les faisceaux des deux lasers sont guidés vers le réacteur au moyen d'un banc optique adapté dans le domaine de l'UV. Un périscope constitué de deux miroirs amène le faisceau du laser de sonde au niveau de l'accès optique du réacteur. L'étendue spatiale du faisceau du laser de photolyse est épurée par un baffle⁹ qui est disposé sur le chemin optique pour sélectionner la partie centrale du faisceau et diminuer ainsi la diffusion. Le faisceau du laser de photolyse est centré sur la section du réacteur tubulaire et est colinéaire à l'axe longitudinal de l'écoulement (voir **Figure 1**). Le faisceau du laser d'excitation recouvre le faisceau du laser de photolyse de façon à sonder une partie uniforme de l'écoulement des radicaux CN.

III.4.2. Synchronisation et pilotage des lasers

L'observation d'un spectre LIF nécessite la synchronisation des deux lasers. La synchronisation et le déclenchement des impulsions des deux lasers sont assurés par un générateur de délais cadencé à 10 Hz. La **Figure 7** présente un chronogramme de synchronisation du dispositif PLP-LIF sur les radicaux CN. Le générateur de délais possède quatre voies de sortie. Les profils temporels des voies *A* et *B* connectées au laser de photolyse et celui des voies *C* et *D* connectées au laser de sonde sont décrits ci-après.

⁸ Nous avons utilisé 0,22 g.L⁻¹ d'hexalite 389 pour préparer la solution versée dans l'oscillateur et 0,10 g.L⁻¹ d'hexalite 389 pour préparer la solution versée dans le préamplificateur et l'amplificateur.

⁹ Un baffle se constitue d'un ensemble de cônes possédant un revêtement noir.

- Voie A : $A = t + 30 \mu\text{s}$, une première impulsion déclenche les lampes flash du laser de photolyse avec un retard de $30 \mu\text{s}$. t correspond au temps initial de référence pulsé à 10 Hz.
- Voie B : $B = A + 190 \mu\text{s}$, une impulsion déclenche l'ouverture du Q-Switch, ce qui provoque le tir laser de photolyse. La valeur de $190 \mu\text{s}$ correspond à la différence de temps entre le déclenchement des lampes flash et du Q-Switch pour lequel l'impulsion laser sera optimale.
- Voie C : $C = t + 44,884 \mu\text{s} + \Delta t$, les lampes flash du laser Nd:YAG pompant le laser de sonde sont déclenchées. La valeur de $44,884 \mu\text{s}$ est déterminée expérimentalement, Le retard Δt est contrôlé par le programme d'acquisition et correspond au retard entre les deux lasers.
- Voie D : $D = C + 175 \mu\text{s}$, une impulsion déclenche l'ouverture du Q-Switch, ce qui provoque le tir laser de sonde. La valeur de $175 \mu\text{s}$ correspond à la différence de temps entre le déclenchement des lampes flash et du Q-Switch pour lequel l'intensité de l'impulsion laser sera optimale.

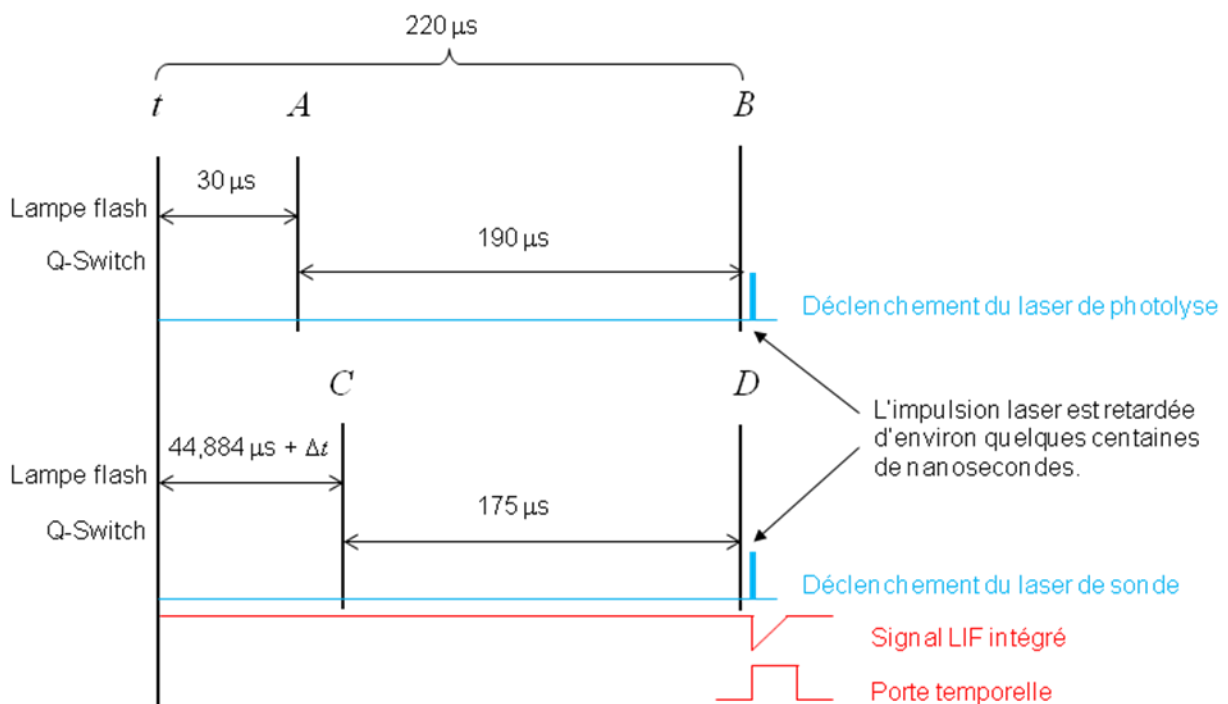


Figure 7 : Chronogramme de synchronisation du dispositif PLP-LIF.

L'impulsion laser est retardée d'environ quelques centaines de nanosecondes à cause du circuit de déclenchement.

III.4.3. Détection de la fluorescence

La principale limitation des mesures de LIF est la faible intensité du signal de fluorescence comparée au « bruit » lumineux ambiant. La principale source de bruit provient de la lumière diffusée des deux lasers issue de réflexions sur les parois en acier inoxydable de l'écoulement ou sur les fenêtres optiques. Le système de détection est placé dans le réacteur perpendiculairement à l'écoulement ainsi qu'au plan formé par les deux faisceaux lasers. La **Figure 8** présente le système de détection utilisé pour collecter le maximum de photons de fluorescence.

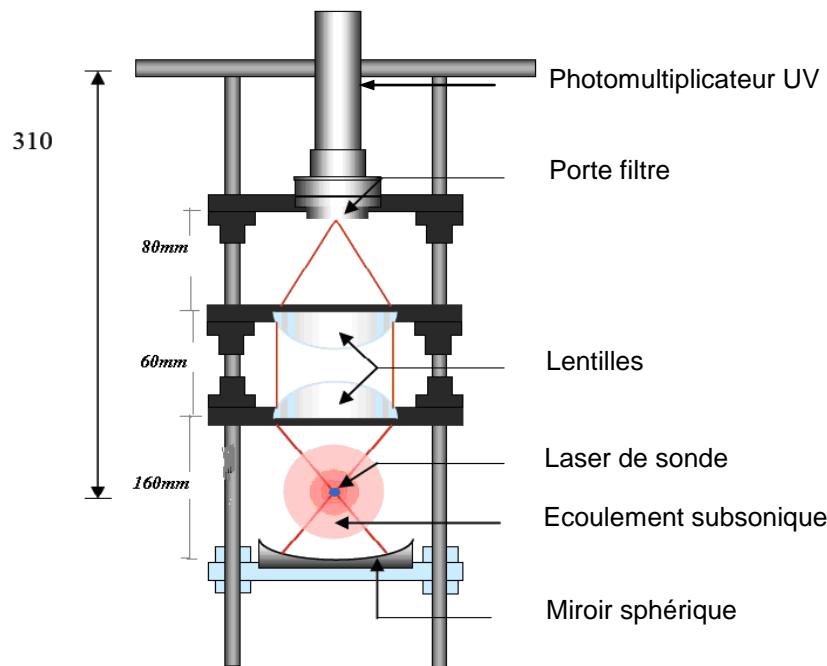


Figure 8 : Système de détection utilisé pour une collecte optimale des photons de fluorescence.

La fluorescence est d'abord focalisée par un miroir sphérique (80 mm de rayon de courbure) et deux lentilles convexes (50 mm de rayon de courbure). Le miroir sphérique permet de « doubler » la quantité de photons captés. L'angle solide Ω_1 de détection situé au-dessus du miroir est de l'ordre de 0,5 sr et l'angle solide Ω_2 de détection situé en-dessous des lentilles est de l'ordre de 0,195 sr. Le rayonnement est ensuite épuré spectralement par un filtre interférentiel (centré sur 420 nm et de 10 nm de largeur) positionné sur la fenêtre d'entrée du PM (THORN EMI 9813QSB). Le filtre stoppe la transmission de la lumière issue de la diffusion des faisceaux des deux lasers et transmet la fluorescence hors résonance. Une fente d'entrée de quelques millimètres est apposée sur le filtre parallèlement au faisceau de photolyse afin de détecter les photons émis par les radicaux CN. Les photons de fluorescence sont convertis en électrons-volts au moyen du PM.

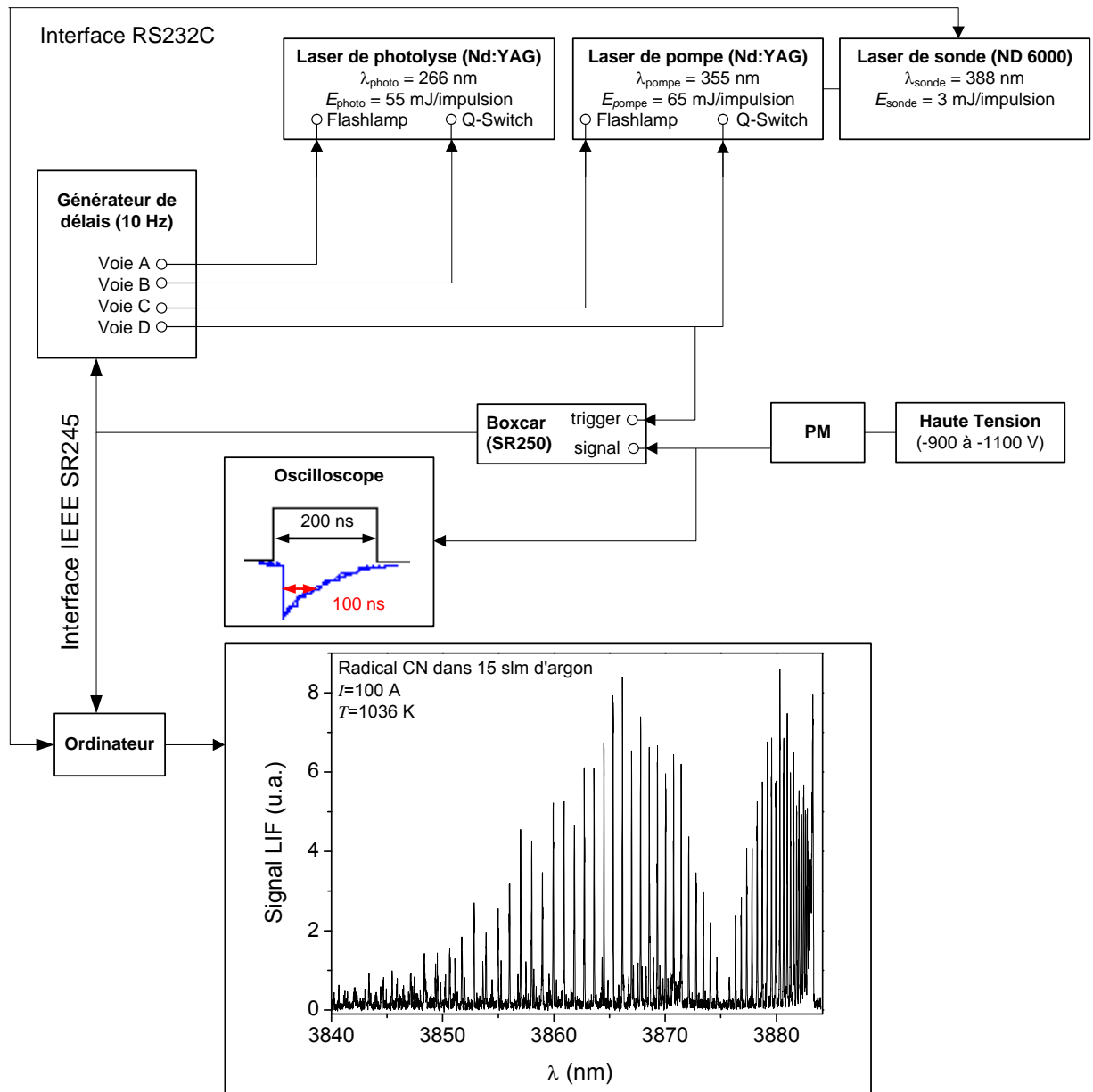


Figure 9 : Schéma d'acquisition.

Les valeurs du gain du PM sont de l'ordre de $10^{5/2}$ et 10^3 pour une tension respectivement égale à -900 V et à -1100 V. L'efficacité quantique du PM est estimée à 29% pour λ_{sonde} égale à 380 nm et 26% à 420 nm. Le courant électrique ($I=1$ mA) produit par le PM traverse une résistance ($r=50 \Omega$) qui génère une tension U . Le signal de tension obtenu est amené à un intégrateur à porte (boxcar) couplé à un ordinateur via deux cartes d'interfaçages IEEE SR245 (Stanford Research Systems) et RS232C (voir **Figure 9** ci-avant). La lecture rapide du signal de sortie est réalisée au moyen d'un oscilloscope numérique. Un programme Labview (National Instruments) développé par Daniel Travers, ingénieur de recherche de l'équipe, est utilisé pour contrôler l'acquisition des données et visualiser le spectre de fluorescence. Ce programme traite les valeurs moyennes du

signal et compte tenu des conditions opératoires en extrait les données expérimentales recherchées.

Le boxcar intègre le signal de fluorescence en fonction d'une porte temporelle comprise entre 0 et 200 ns pour le radical CN. Il est connecté à un oscilloscope, ce qui permet de visualiser la taille de la porte temporelle et le signal intégré sous la forme d'une exponentielle inversée. La largeur à tiers-hauteur du signal intégré correspond à la durée de vie de la fluorescence (de l'ordre de 100 ns).

Il est délicat de remonter à la concentration du radical CN à partir des mesures de LIF en raison de paramètres connus avec insuffisamment de précision : flux incident, transmission optique du système, gain exact du PM, rendement quantique, etc. Une des pistes envisageables consiste à calibrer le signal LIF à l'aide de mesures d'absorption réalisées, par exemple, avec un dispositif ultrasensible (cw-CRDS,...).

IV. Dispositif expérimental appliqué à la spectroscopie IRTF haute température

IV.1. Description générale et principe de fonctionnement

La **Figure 10** présente le schéma du dispositif expérimental haute température utilisé pour enregistrer des spectres d'émission d'hydrocarbures astrophysiques dans le domaine de l'infrarouge moyen (MIR – 4000-400 cm^{-1}).

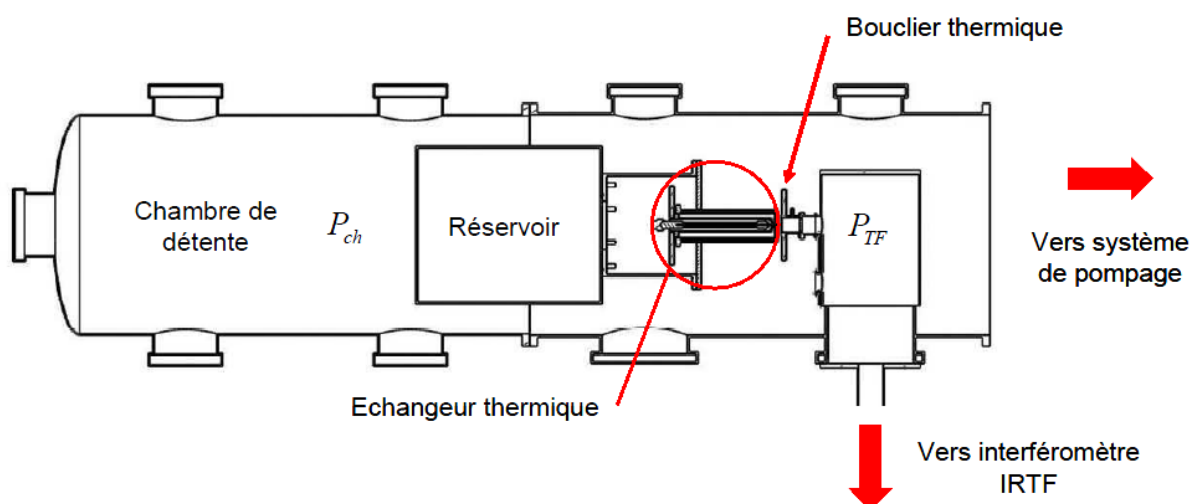


Figure 10 : Schéma d'ensemble du dispositif expérimental haute température utilisé pour la spectroscopie.

Il est constitué d'une chambre basse pression en acier inoxydable de 50 cm de diamètre et de 3 m de long raccordée à un puissant groupe de pompage situé dans un local voisin. La source HES est insérée dans la chambre et fixée sur un réservoir cylindrique coulissant sur rails. L'ouverture de la source est ainsi placée devant un miroir toroïdal qui collecte et transfère les photons IR émis par les gaz vers un interféromètre à transformée de Fourier à haute résolution (Bruker IFS125HR). Le miroir est situé dans un caisson indépendant de la chambre basse pression. Il est connecté à un second caisson équipé d'un deuxième miroir toroïdal qui injecte l'infrarouge par le port externe du spectromètre.

Dans la pratique, l'hydrocarbure étudié et une petite quantité (environ 3% du mélange gazeux) de monoxyde de carbone sont acheminés dans le réservoir de l'injecteur par des tubes en acier inoxydable et en Téflon. Pour notre étude, le CO joue le rôle de thermomètre spectroscopique. Le mélange gazeux est porté à une température allant de 600 à 1800 K par la source HES. Le mélange chauffé est éjecté en flux continu dans la chambre de détente aussi longtemps que dure l'acquisition des spectres IR. En général, plusieurs heures d'accumulation sont nécessaires pour parvenir à un rapport signal sur bruit satisfaisant.

IV.2. Source haute température et caisson optique

La **Figure 11** présente une vue schématique en coupe de la source HES positionnée à une dizaine de millimètres du caisson optique afin de collecter un maximum de rayonnement émis par les molécules du gaz chauffé.

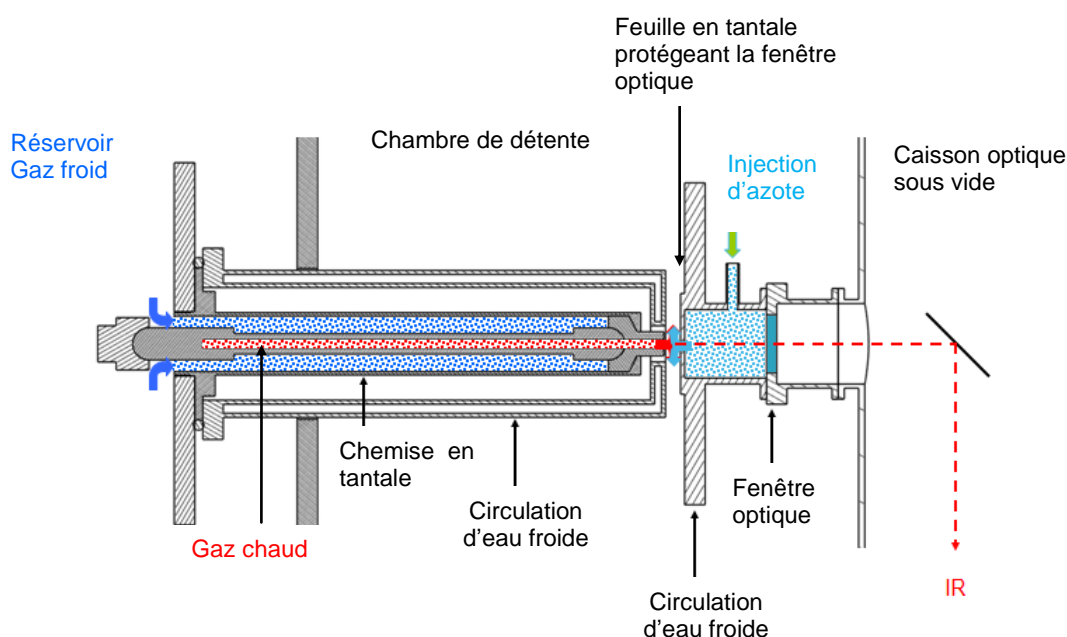


Figure 11 : Vue schématique en coupe de la source HES positionnée à une dizaine de millimètres du diaphragme en tantale.

Dans le cas de cette étude, le diamètre interne du barreau est fixé à 8 mm et l'électrode aval est percée du même diamètre. Une pastille en tantale (Goodfellow) de faible émissivité a été glissée au fond de la cavité du barreau de sorte à réduire l'intensité du rayonnement IR qui provient du fond du barreau. Ce continuum d'émission parasite se superpose à l'émission du gaz et induit une sévère perte de contraste (voir chapitre 4). Le premier caisson optique est isolé du gaz chaud éjecté par le barreau par une fenêtre optique à faces non parallèles (biseau de 50°) en CaF_2 ou en KBr suivant le choix de la gamme spectrale. La fenêtre est protégée du flux gazeux chaud par une feuille en tantale (100 μm d'épaisseur) percée d'un orifice de 2 mm de diamètre par lequel circule un flux constant d'azote ou d'argon. En s'échappant par cet orifice, ce flux empêche les molécules optiquement actives de stagner devant la fenêtre et de réabsorber le rayonnement émis par le gaz chaud. L'orifice est suffisamment petit pour limiter le rayonnement des parois internes et externes du barreau qui pourrait saturer le détecteur. Une circulation d'eau froide refroidit la feuille de tantale afin d'éviter qu'elle ne rayonne vers le détecteur.

IV.3. Pompage

Le groupe de pompage utilisé rassemble une pompe primaire à palettes d'une capacité de $650 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ raccordée à une pompe de type Roots d'une capacité de $4000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, elle-même connectée à deux pompes de $10000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ en parallèle. Le groupe atteint un vide limite inférieur à 0,7 Pa dans la chambre en l'absence d'injection de gaz. La capacité totale de pompage est de l'ordre de $15000 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.

Un pompage secondaire indépendant évacue le gaz atmosphérique résiduel (vapeur d'eau et dioxyde de carbone), susceptible d'affecter les mesures en absorbant les photons émis par les molécules du gaz chaud, à l'intérieur des caissons optiques et du spectromètre. La pression limite assurée par une pompe turbomoléculaire (Edwards, vitesse de pompage 70 L.s^{-1}) est inférieure à 0,1 Pa.

IV.4. Contrôle de la pression et du flux gazeux

La pression du réservoir et la pression de la chambre de détente P_{ch} sont contrôlées à l'aide des jauges de pression utilisées pour l'étude en cinétique de réaction. Le débit massique Q de chaque gaz est régulé par un contrôleur MKS calibré (voir **Tableau 2**).

Gaz	Type du contrôleur	Q / slm
Azote	100 slm/N ₂ ou 1 slm/N ₂	1 - 5
Monoxyde de carbone	0,1 slm/N ₂	0,1
Hydrocarbure	5 slm/N ₂	1,5 ou 3

Tableau 2 : Type des trois contrôleurs MKS et intervalle des valeurs Q utilisés pour la campagne de mesures en spectroscopie infrarouge haute température.

IV.5. Arrangement optique

La **Figure 12** présente le trajet optique du faisceau d'émission IR dirigé vers le détecteur du spectromètre au moyen d'un montage optique qui regroupe une série de miroirs et de deux diaphragmes numérotés de 1 à 6. Après le premier diaphragme percé dans la feuille de tantale dont le rôle est de limiter l'IR émis par les parois du graphite, le faisceau IR est dévié à 90° par un premier miroir toroïdal (1) vers le caisson de transfert. Avant d'être redirigé vers le port d'émission externe du spectromètre par un deuxième miroir toroïdal (3), le faisceau est encore épuré du rayonnement émis par le graphite à l'aide d'un deuxième diaphragme (2). Le faisceau est alors introduit dans le compartiment des sources internes du spectromètre. Il est récupéré par un miroir plan (4) qui le dirige sur le miroir sphérique d'injection (5) du spectromètre. Ce miroir focalise le faisceau sur le diaphragme (ou iris) d'entrée (6) de l'interféromètre de diamètre variable entre 0,5 et 12,5 mm selon les conditions opératoires. Le **Tableau 3** présente les caractéristiques des miroirs utilisés.

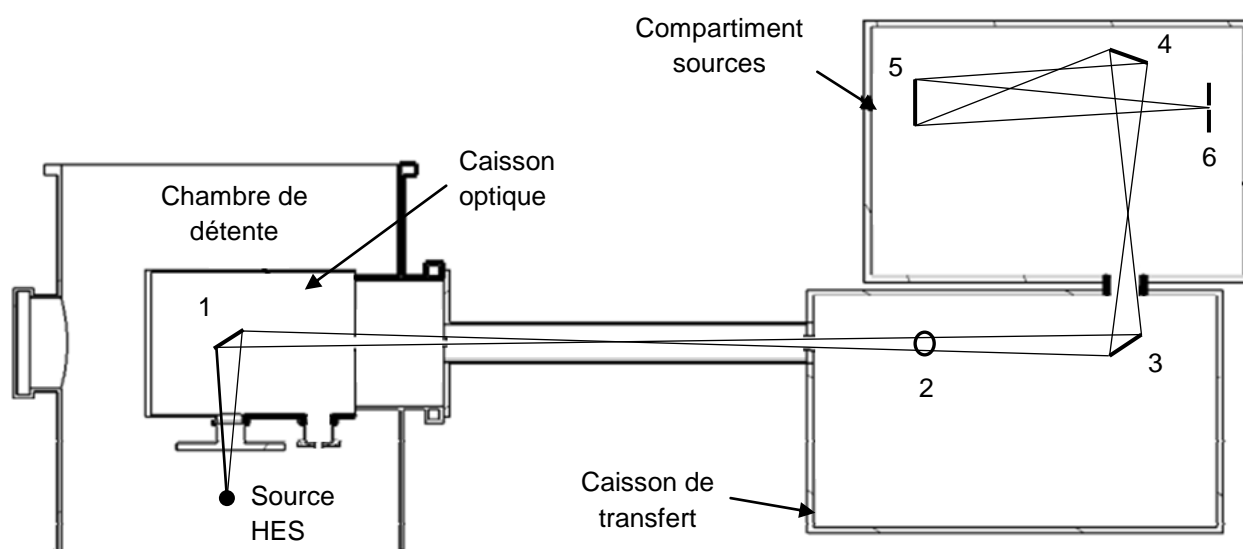


Figure 12 : Arrangement optique utilisé pour guider le rayonnement émis par les molécules du gaz chaud vers le détecteur de l'IRTF.

Miroir	Type	Focale / mm	Surface / mm ²
1	Toroïdal	$R_S = 256 ; R_T = 512$	80×80
3	Toroïdal	$R_S = 286,8 ; R_T = 573,6$	80×80
4	Plan	-	60×40
5	Sphérique	$f = 180$	$\frac{\pi}{4} 80^2$

Tableau 3 : Caractéristiques des miroirs du montage optique.

IV.6. Spectromètre à Transformée de Fourier

IV.6.1. Principe de fonctionnement

La **Figure 13** présente le schéma de principe du spectromètre IRTF basé sur un interféromètre de Michelson. Ce dernier est constitué d'une source ponctuelle, d'un miroir fixe, d'un miroir mobile, d'une lame semi-réfléchissante appelée séparatrice inclinée à 45° par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident et d'un détecteur.

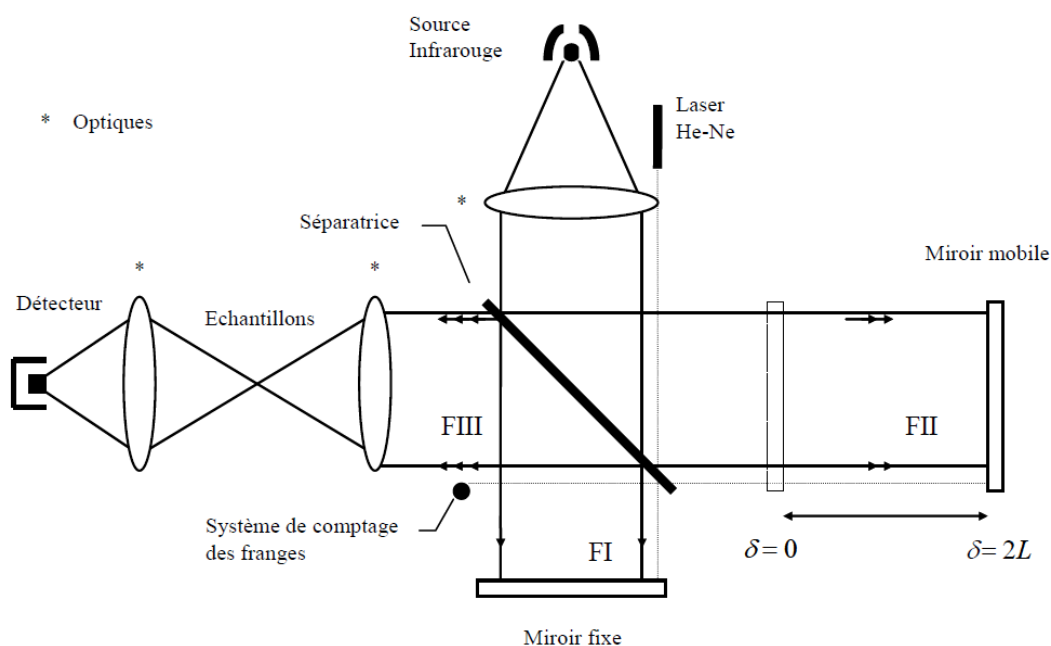


Figure 13 : Schéma de principe du spectromètre IRTF basé sur un interféromètre de Michelson.

Deux combinaisons de séparatrices et de détecteurs ont été sélectionnées selon la gamme spectrale sur laquelle les mesures doivent être effectuées. La première combinaison utilisée pour le domaine spectral allant de 1850 à 4000 cm⁻¹ (correspondant à l'étude de la bande à 3 μm du méthane, voir chapitre 4) se compose d'une séparatrice constitué d'une lame support en difluorure de calcium (CaF₂) qui transmet dans le domaine compris entre 100 et 1000 cm⁻¹ et d'un

détecteur à l'antimoniure d'indium (InSb ; domaine : 1800-9000 cm^{-1}). La deuxième combinaison utilisée pour le domaine spectral allant de 500 à 900 cm^{-1} (correspondant à l'étude de la bande à 5 μm de l'acétylène, voir chapitre 4) se compose d'une séparatrice constitué d'une lame support en bromure de potassium (KBr) et d'un film mince en germanium avec une transmission qui couvrent le domaine 400-4800 cm^{-1} et d'un détecteur au tellure de mercure et de cadmium (MCT - domaine : 450-6000 cm^{-1}). L'interféromètre dispose d'une roue positionnée en amont du détecteur et équipée de différents filtres interférentiels qui ont pour fonction de ne conserver que la bande passante du signal utile (*i.e.* celle qui contient la ou les bandes d'absorption étudiées).

La séparatrice dédouble le faisceau initial issu de la source d'émission du barreau de la source HES en un faisceau réfléchi FI dirigé vers le miroir fixe et un faisceau transmis FII dirigé vers le miroir mobile. Ce dernier se déplace de manière à introduire une différence de marche δ variable entre le chemin optique parcouru par le faisceau FI et celui parcouru par le faisceau FII. Le contrôle du mouvement du miroir mobile s'effectue à l'aide d'un laser He-Ne dont le faisceau suit à travers l'interféromètre, un chemin optique identique aux faisceaux FI et FII. Le système de franges qui en résulte permet une mesure très précise de δ par comptage. A la suite d'une réflexion sur leur miroir respectif et à leur retour sur la séparatrice, les faisceaux FI et FII se recombinent en un faisceau de sortie FIII orienté vers le détecteur et construisent une série d'interférences lumineuses. L'intensité $I_d(\delta)$ du signal reçu par le détecteur porte le nom d'interférogramme et s'exprime en fonction du nombre d'onde ν et de δ .

IV.6.2. Interférogramme

Pour une source monochromatique de nombre d'onde ν_0 et d'intensité $I(\nu_0)$, le mouvement du miroir mobile produit une série de franges équidistantes et l'intensité du signal détecté suit la relation suivante :

$$I_d(\delta) = \frac{I(\nu_0)}{2} [1 + \cos(2\pi\nu_0\delta)] \quad (\text{IV.6-1})$$

où $2\pi\nu_0\delta$ représente la phase entre les deux faisceaux.

Dans le cas d'une source polychromatique constituée d'une suite d'éléments spectraux de largeur $d\nu$ infinitésimale, il est nécessaire d'intégrer la relation IV.6-1 pour exprimer l'interférogramme. L'équation intégrée sur toutes les composantes spectrales s'écrit de la manière suivante :

$$I_d(\delta) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} I(\nu) [1 + \cos(2\pi\nu\delta)] d\nu \quad (\text{IV.6-2})$$

La **Figure 14** présente un interférogramme typiquement obtenu dans le cas d'une source continue. Plus l'intensité de la source est étalée dans le domaine des fréquences, plus l'interférogramme se resserrera autour d'un δ proche de zéro dans la limite d'un pic de Dirac.

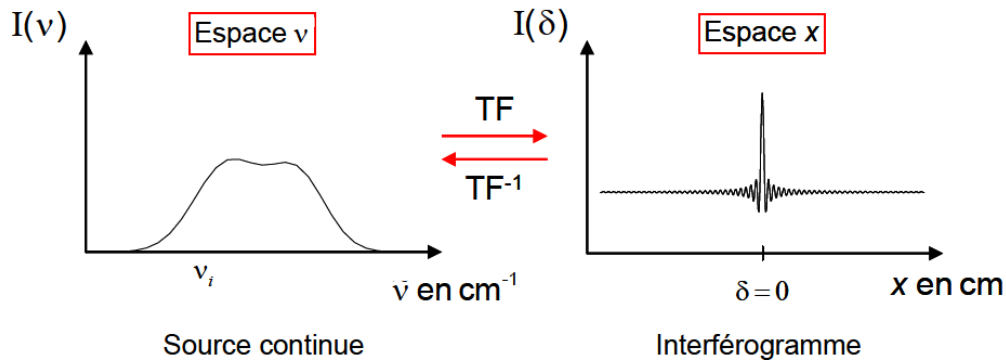


Figure 14 : Représentation d'une source continue dans l'espace des nombres d'onde ν à gauche et interférogramme correspondant dans l'espace des distances x à droite.

IV.6.3. Transformation de Fourier en spectroscopie

L'expression de l'équation IV.6-2 caractérisant l'intensité reçue par le détecteur dans le cas d'une source continue se réécrit de la manière suivante comme la somme de deux contributions :

$$I_d(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} I(\nu) d\nu + \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} I(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (\text{IV.6-3})$$

où la variable x exprime la différence de marche δ dans la suite des équations.

Le membre de gauche de l'équation IV.6-3 est indépendant de x et correspond à l'intensité moyenne reçue par le détecteur. Son membre de droite représente la fonction interférogramme $I_{fg}(x)$ qui correspond à l'intensité lumineuse modulée par la différence de marche x . En pratique, l'intensité $I(\nu)$ des éléments spectraux de la source est affectée par différents éléments constituant le spectromètre (transmittance de la séparatrice, réponse du détecteur, bande passante de l'amplificateur,...). L'amplitude des éléments spectraux est donc corrigée en introduisant un facteur $C(\nu)$ dans l'équation caractérisant la fonction interférogramme $I_{fg}(x)$. Cette équation s'écrit de la manière suivante :

$$I_{fg}(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \text{ avec } B(\nu) = \frac{1}{2} I(\nu) \times C(\nu) \quad (\text{IV.6-4})$$

où $B(\nu)$ caractérise l'irradiance exprimée W.m^{-2} . L'équation IV.6-4 montre que la fonction $I_{fg}(x)$ se définit comme une transformée de Fourier inverse (TF^{-1}) de la fonction $B(\nu)$.

Réciproquement, l'information spectrale résultant d'un interférogramme s'obtient par exécution de la transformée de Fourier (TF) de $B(\nu)$. Les fonctions $I_{fg}(x)$ et $B(\nu)$ sont donc reliées par la TF de la manière suivante :

$$I_{fg}(x) = \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad \text{TF} \quad (\text{IV.6-5})$$

$$B(\nu) = \int_0^{+\infty} I_{fg}(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad \text{TF}^{-1} \quad (\text{IV.6-6})$$

IV.6.4. Acquisition d'un spectre

L'obtention d'un spectre calculé à l'aide de l'enregistrement d'un interférogramme $I_{fg}(x)$ dépend du choix de plusieurs paramètres d'acquisition, en particulier de celui de la fonction d'apodisation et de la résolution spectrale.

IV.6.4.1. Fonction d'apodisation

La différence de marche est toujours une quantité finie de valeur absolue maximale L . L'intégrale de Fourier est alors bornée entre $-L$ et L et son équation s'écrit de la manière suivante :

$$B(\nu) = \int_{-L}^{+L} I_{fg}(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (\text{IV.6-7})$$

L'opération de la TF s'effectue selon la condition écrite ci-après :

$$I_{fg}(x) = 0 \text{ pour } |x| > L \quad (\text{IV.6-8})$$

Cette condition se réalise par la multiplication de la fonction $I_{fg}(x)$ par une fonction de pondération $h(x)$ appelée fonction d'apodisation. Au final, le spectre s'obtient par la TF de ce produit de fonction. La fonction « Rectangle », appelée aussi boxcar et représentée sur la **Figure 15**, est une caractéristique intrinsèque de l'interférogramme de Michelson, résultant de l'impossibilité de connaître l'interférogramme sur une gamme de différence de marche optique δ infinie. Cette fonction n'est pas à proprement parler une fonction d'apodisation contrairement aux fonctions dites « Triangle », « Trapèze », « Happ-Genzel », etc (voir **Figure 17**). Ces fonctions

d'apodisation, qui comme ce qualificatif l'indique, servent à réduire l'amplitude des « pieds » (*i.e.* les lobes latéraux des raies) de la fonction *sinc*, transformée de Fourier de la fonction « Rectangle » expliquée ci-après, en réduisant l'importance relative de la troncature en $\delta = L$.

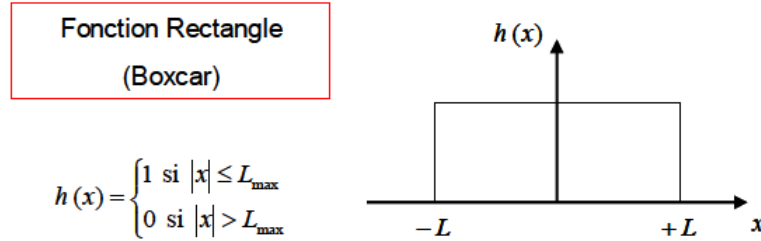


Figure 15 : Expression et représentation de la fonction d'apodisation caractérisée par une fonction rectangle dite aussi boxcar.

L'équation de l'expression caractérisant le spectre apodisé $S(\nu)$ s'écrit de la manière suivante :

$$S(\nu) = \int_0^{+\infty} I_{fg}(x) h(x) \cos(2\pi\nu x) d\nu = TF^{-1}\{h(x) \times I_{fg}(x)\} \quad (\text{IV.6-9})$$

Selon les propriétés de la TF, l'équation IV.6-9 se réécrit de la manière suivante :

$$TF^{-1}\{h(x) \times I_{fg}(x)\} = TF^{-1}\{h(x)\} \otimes TF^{-1}\{I_{fg}(x)\} = H(\nu) \otimes B(\nu) \quad (\text{IV.6-10})$$

Le spectre apodisé est donc généré par le produit de convolution du spectre initial non apodisé $B(\nu)$ et de la fonction $H(\nu)$. Sa relation simplifiée est donnée ci-après :

$$S(\nu) = H(\nu) \otimes B(\nu) \quad (\text{IV.6-11})$$

La TF de la fonction d'apodisation boxcar $H(\nu)$ se définit comme un sinus cardinal dont la largeur à mi-hauteur correspond à la résolution spectrale effective (voir **Figure 16**).

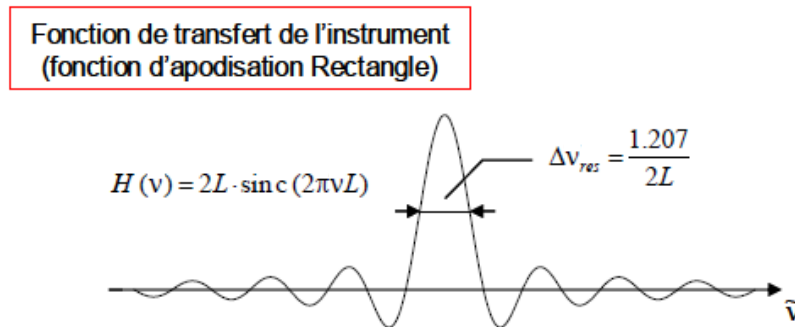


Figure 16 : Transformée de Fourier de la fonction d'apodisation « Rectangle ».

La résolution spectrale $\Delta\nu_{rés}$ est déterminée par les caractéristiques instrumentales et non par la fonction d'apodisation. L'équation exprimant la fonction boxcar s'écrit de la manière suivante :

$$H(\nu) = 2L \text{sinc}(2\pi\nu L) \quad (\text{IV.6-12})$$

La **Figure 17** présente d'autres types de fonctions d'apodisation les plus couramment utilisées ainsi que leur fonction de transfert correspondante et la résolution spectrale atteinte dans chacun des cas. Suivant la fonction d'apodisation choisie, les « pieds » des raies seront plus ou moins importants. La fonction d'apodisation est donc à adapter en fonction du cas considéré. La suppression des lobes latéraux induit un abaissement de la résolution, c'est-à dire une valeur $\Delta\nu_{rés}$ plus grande.

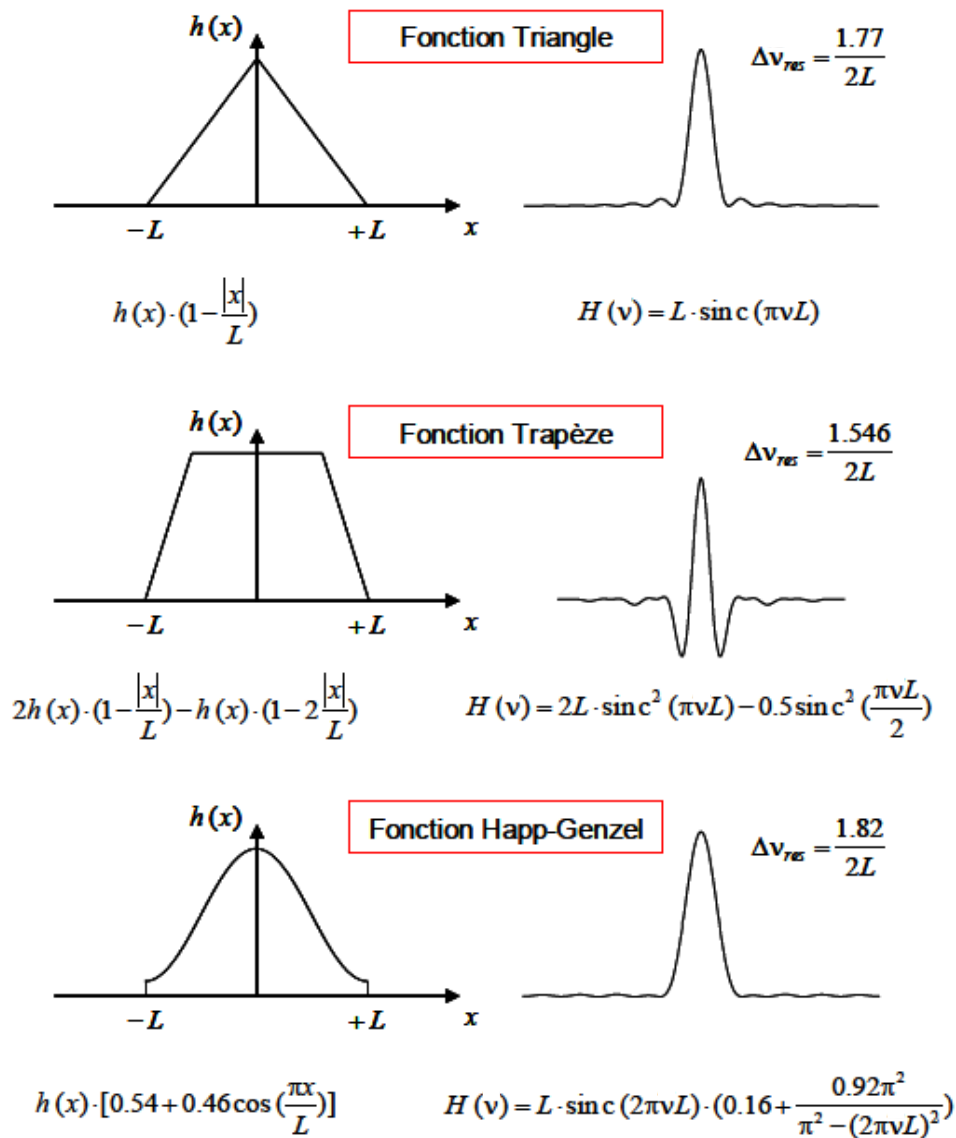


Figure 17 : Représentation des fonctions « Triangle », « Trapèze » et « Happ-Genzel » couramment utilisées.

IV.6.4.2. Résolution spectrale

La résolution $\Delta\nu_{rés}$ est déterminée par la différence de marche L atteinte et est contrôlée par la fonction d'apodisation choisie. Son expression est écrite ci-après :

$$\Delta\nu_{rés} = F \times RES = \frac{F}{2L} \quad (\text{IV.6-13})$$

où F est un facteur variant entre 1,2 et 2 selon la fonction d'apodisation sélectionnée et RES correspond à la résolution spectrale non apodisée exprimée en cm^{-1} et liée à la différence de marche telle que x égal à $2L$ (voir **Figure 16**). Après l'enregistrement d'un interférogramme à une résolution donnée définie par L_{max} , le spectre obtenu peut être de nouveau calculé à une résolution plus modeste ce qui est très utile pour comparer deux spectres enregistrés à une résolution différente.

IV.6.4.3 Dimension finie de la source

Le faisceau parvenant au compartiment de l'interféromètre de Michelson provient d'un iris qui joue le rôle de source secondaire placé à la focale d'un miroir concave (voir **Figure 18**). Il occulte une partie du faisceau initial et de par sa dimension finie, il engendre une légère divergence du faisceau. La prise en compte de cet iris implique une convolution de la résultante des influences précédentes par une fonction boxcar dont la largeur est proportionnelle au diamètre de l'iris :

$$f_{iris} = \text{boxcar}\left(\frac{vd^2}{8F^2}\right) \quad (\text{IV.6-14})$$

où d est le diamètre de l'iris, F est la focale du miroir collimateur et le rapport $vd^2/8F^2$ correspond à la largeur totale de la fonction boxcar.

Finalement, l'équation IV.6-3 caractérisant la fonction interférogramme se réécrit de la manière suivante :

$$dI_d(\delta, \Omega) = \frac{I(0)}{2} \cos[2\pi\nu\delta \cos(\alpha)] d\Omega \quad \text{avec} \quad \Omega = \frac{\pi d^2}{4F^2} \cong \pi\alpha^2 \quad (\text{IV.6-15})$$

où α caractérise l'ouverture maximale du faisceau et Ω exprime l'angle solide.

Le résultat de l'intégrale de l'équation IV.6-15 est écrit ci-après :

$$I_d = \frac{I(0)}{2} \frac{\pi d^2}{4F^2} \operatorname{sinc}\left(\frac{\nu \delta d^2}{8F^2}\right) \cos\left[2\pi \nu \delta \left(1 - \frac{d^2}{16F^2}\right)\right] \quad (\text{IV.6-16})$$

L'examen de l'équation IV.6-16 montre d'une part un décalage de la longueur du chemin optique allant de δ à $\delta[1-(d^2/16F^2)]$ et d'autre part une modulation de l'interférogramme par un sinus cardinal. Finalement, la fonction instrumentale f_{instr} prenant en compte la fonction d'apodisation, utilisée pour atténuer l'effet de la différence de marche finie, et l'effet de l'iris d'entrée qui épure le faisceau est le produit de convolution donné par la relation suivant :

$$f_{instr} = 2L \operatorname{sinc}(2\pi \nu L) \otimes \operatorname{boxcar}\left(\frac{\nu d^2}{8F^2}\right) \quad (\text{IV.6-17})$$

IV.7. Avantage de la spectroscopie IRTF

IV.7.1. Avantage multiplexe

L'avantage le plus important de la spectroscopie IRTF est la possibilité de recueillir des informations spectrales sur un intervalle continu de longueurs d'onde pendant toute la durée de l'acquisition. Si un spectre composé de n éléments spectraux est analysé pendant le même temps de mesure t , dans des conditions identiques d'énergie disponible, le rapport signal sur bruit S/B obtenu avec un interféromètre sera n fois plus grand que celui obtenu avec un monochromateur (appareil à balayage séquentiel). Dans le cas d'un appareil séquentiel, l'équation caractérisant le rapport S/B s'écrit de la manière suivant :

$$\left(\frac{S}{B}\right)_{seq} = \sqrt{\frac{t}{n}} \quad (\text{IV.7-1})$$

Dans le cas d'un dispositif multiplexe tel que le spectromètre IRTF, l'équation caractérisant le rapport S/B s'écrit de la manière suivant :

$$\left(\frac{S}{B}\right)_{multi} = \sqrt{t} \quad (\text{IV.7-2})$$

Cette expression signifie que le rapport S/B d'un interféromètre varie comme la racine carrée du nombre d'acquisitions (proportionnel au temps).

IV.7.2. Avantage de l'étendue

L'avantage de l'étendue résulte de la capacité de l'instrument à recevoir un plus grand nombre de photons, à résolution égale, permettant une meilleure sensibilité. L'étendue est une grandeur caractéristique pour la luminosité d'un montage optique et suit la relation suivante :

$$Etendue = (\text{diamètre de la source}) \times (\text{angle solide}) \quad (\text{IV.7-3})$$

Les angles solides d'un monochromateur et d'un interféromètre sont de grandeur comparable. En revanche, un interféromètre n'a pas besoin d'utiliser des diaphragmes aussi petits qu'un monochromateur avec ses fentes, permettant ainsi une meilleure exploitation de l'intensité lumineuse. A résolution égale, une quantité plus importante de photons peut être dirigée vers le détecteur, offrant alors une meilleure sensibilité.

La **Figure 18** présente un schéma de l'interféromètre à transformée de Fourier de la société Bruker Optics (modèle IFS125HR) utilisé pour la spectroscopie haute température. Sa résolution maximale non apodisée est de $0,00185 \text{ cm}^{-1}$ ce qui est équivalent à une différence de marche de 5,5 mètres.

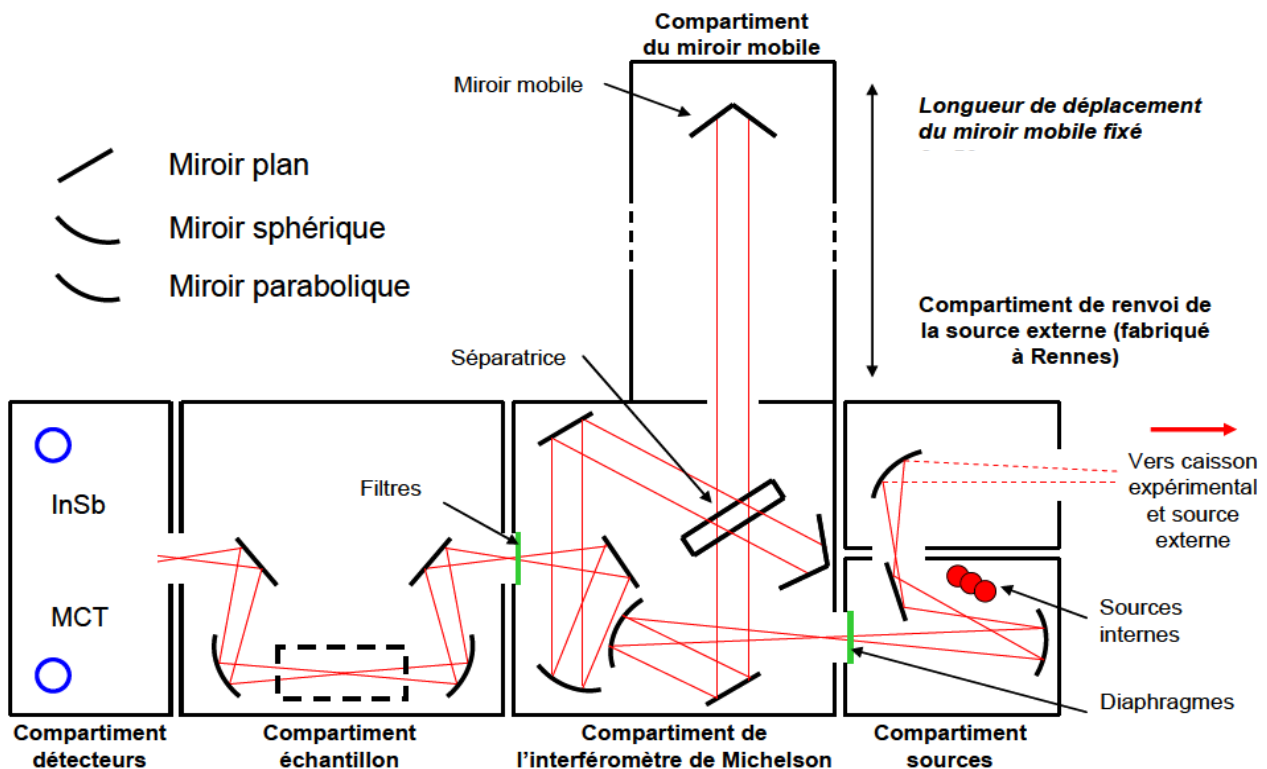


Figure 18 : Interféromètre Bruker IFS125HR disponible à Rennes.

V. Bibliographie

1. Thèse J. Thiévin, *Spectroscopie d'émission et d'absorption infrarouge en écoulements de gaz raréfiés. Applications aux gaz à très haute température* (2007).
2. Thèse A. Moudens, *Formation de complexes moléculaires hydratés appliquée aux sciences planétaires* (2010).
3. D. L. Yang et al. J. Chem. Phys. 160, 307-315 (1992).
4. W. Felder, A. Fontijn et al. Rev. Sci. Instrum. 51, 195-200 (1980).
5. B. Atakan, J. Wolfrum. Chem. Phys. Lett. 186, 547-525 (1991).
6. C. J. Howard. J. Phys. Chem. 83, 3-9 (2009).
7. F. L. Dryer, M. Chaos. Combustion and Flame. A. 152, 293-299 (2008).
8. C. C. Schmidt, C. T. Bowman. Combustion and Flame. 127, 1958-1970 (2001).
9. C. L. Rasmussen et al. Int. J. Chem. Kinetics. 40, 454-480 (2008).
10. C. A. Taatjes et al. J. Phys. Chem. A. 114, 3355-3370 (2010).
11. F. T. Zhang et al. J. Phys. Chem. Lett. 2, 1731-1735 (2011).
12. X. Zhang et al. Rev. Sci. Instrum. 74, 3077-3086 (2003).
13. A. Vasiliou et al. J. Phys. Chem. A. 113, 8540-8547 (2009).
14. N. Bourmada et al. Chem. Phys. Lett. 136, 209-214 (1987).
15. A. G. Gaydon, I. R. Hurle. *The shock tube in high temperature chemical physics*, New York, Reinhold Pub. Corp. (1963).
16. D. F. Davidson, R. K. Hanson. Shock Waves. 19, 271-283 (2009).
17. B. Rajakumar et al. J. Phys. Chem A. 106, 8366-8373 (2002).
18. S. Takamasa et al. Rev. Sci. Instrum. 76, 1-6 (2005).
19. K. Kohse-höinghaus et al. Prog. Energy Combust. Sci. 20, 203-279 (1994).
20. A. C. Eckbreth. Livre intitulé *Laser Diagnostics for combustion temperature and species*, Second Edition. Combustion science and technology book series, Volume 3. Gordon and Breach Publishers. (1996).
21. C. A. Taatjes et J. F. Hershberger. Annual Review of Physical Chemistry. 52, 41-70 (2001).
22. J. U. White. J. Opt. Soc. Am. 32, 285-288 (1964).
23. D. Herriott, H. Kogelnik et R. Kompfner. Appl. Opt. 3, 523-526 (1942).

24. A. M. Parkes, R. E. Lindley et A. J. Orr-Ewing. *Analytical Chemistry*. 76, 7329-7335 (2004).
25. X. Mercier, L. Pillier et al. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 2, série IV. 965-972 (2001).
26. K. Kohse-höinghaus et al. *Proceedings of the Combustion Institute*. 30, 89-123 (2005).
27. J. Wolfrum. Livre intitulé *Lasers in combustion: From basic theory to practical devices*, Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, pp.1-41 (1998).
28. <http://www.onera.fr>
29. I. Nadler, H. Reisler et al. *Chem. Phys. Lett.* 108, 115-122 (1984).
30. I. R. Sims, J. L. Queffelec et al. *J. Chem. Phys.* 100, 4229-4241 (1994).
31. Thèse de P. Bocherel. *Etude par la méthode CRESU de réactions neutre-neutre (radical-radical et radical-molécule) à température ultra-basse (de 13 à 295 K)* (1995).
32. I. Nadler, H. Reisler et al. *Chem. Phys. Lett.* 103, 451-457 (1984).
33. H. K. Keller-Rudek et G. K. Moortgat. *MPI-Mainz-UV-VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules*. www.atmosphere.mpg.de/spectral-atlas-mainz
34. M. J. Sabety-dzvonik, R. J. Cody. *J. Chem. Phys.* 66, 125-135 (1977).
35. A. P. Baronavski, J.R. McDonald. *Chem. Phys. Lett.* 45, 172-176 (1977).
36. A. Gardez, G. Saidani, L. Biennier et al. *Int. J. Chem. Kinetics*. 44, 753-766 (2012).
37. W. Krieger, J. Hager et J. Pfab. *Chem. Phys. Lett.* 85, 69-72 (1982).
38. W. J. Marinelli, N. Sivakumar et P. L. Houston. *J. Chem. Phys.* 88, 6685-6692 (1984).
39. http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagramme_de_Jablonski.png?useFormat=mobile
40. Thèse de S. Morales. *Le Hacheur Aérodynamique : un nouvel instrument dédié aux processus réactionnels à ultra-basse température* (2009).
41. M. J. Pilling et I. W. M. Smith, eds. *Modern gas kinetics*. Blackwell Scientific Publication (1987).

Chapitre 2: Caractérisation et modélisation de l'écoulement produit par le réacteur chimique

Des calculs analytiques et numériques de dynamique des fluides et de transfert thermique ont été nécessaires pour caractériser les phénomènes physiques et chimiques à l'œuvre au sein des écoulements gazeux haute température produits par le réacteur chimique. Notre objectif principal étant de vérifier l'uniformité de la température et de la densité particulaire au cœur du réacteur, conditions indispensables pour réaliser des mesures de cinétique chimique fiables. La première partie de ce chapitre est consacrée aux calculs analytiques de l'écoulement à travers le réacteur (en l'absence du HES, de la grille et du système de détection) qui est assimilé à une simple conduite cylindrique. Ces calculs visent avant tout à évaluer l'extension des couches limites hydrodynamiques et thermiques qui se développent sur les parois du réacteur, et à estimer l'importance des phénomènes de transport de matière par diffusion dans l'écoulement. La suite du chapitre aborde la modélisation numérique de l'écoulement généré par un jet libre supersonique qui s'étend de l'orifice de sortie du HES jusqu'au réacteur tubulaire en présence de la grille et du système de détection, assimilé à un cylindre coaxial au réacteur. Les équations de continuité, de quantité de mouvement et d'énergie gouvernant l'écoulement sont résolues par la méthode des volumes finis à l'aide du code de calcul FLUENT. Les résultats du travail numérique sont discutés en fin de chapitre, ils illustrent les performances du réacteur.

I. Calculs analytiques

Les couches limites se caractérisent par des transferts thermique et mécanique entre le fluide et la paroi, donc dans notre cas par un refroidissement du fluide qui peut être conséquent. En-deçà de la longueur d'établissement, ces zones de l'écoulement sont par conséquent plus froides que sa partie centrale. La température de la partie centrale baisse une fois qu'elle se fait envahir par les couches limites, c'est-à-dire au-delà de la longueur d'établissement. Notre objectif est donc d'estimer cette longueur d'établissement afin de mesurer la cinétique réactionnelle dans la zone non établie, non perturbée par les couches limites, et par conséquent plus chaude et caractérisée par des paramètres thermodynamiques (température et densité particulaire principalement) plus uniformes.

I.1. Positon du problème : hydrodynamique en régime laminaire

Nous avons développé un modèle simple pour estimer les profils de vitesse $u(r)$ et la longueur d'établissement hydrodynamique L_{hy} d'un fluide homogène (typiquement de l'argon ou de l'azote) en écoulement à travers le réacteur assimilé à une conduite cylindrique. Les calculs du modèle ont été menés à différents températures T et débits volumiques standard Q_v afin de discerner l'impact de ces deux paramètres sur l'écoulement. Les équations macroscopiques de la mécanique des fluides utilisées proviennent des ouvrages de Kays et Crawford [1] ainsi que des ouvrages de Shah et London [2]. Les calculs ont été réalisés en régime stationnaire à l'aide du logiciel Mathcad.

I.2. Description de l'écoulement à l'intérieur du tube

La **Figure 1** présente un schéma de l'écoulement du fluide à travers un tube ainsi que les profils de vitesse en régime non établi et en régime établi. L'écoulement présente une symétrie de révolution par rapport à l'axe de la conduite ($0x$). En raison de cette symétrie, tous les filets fluides situés à une distance r de l'axe ont la même vitesse. Le fluide aborde l'entrée de la conduite avec une vitesse initiale u_0 parallèle à l'axe et supposée uniforme. Il se crée à partir du bord d'entrée une couche limite hydrodynamique dont l'épaisseur δ croît jusqu'à atteindre la partie centrale de la conduite de rayon R_c . Cette couche limite résulte du frottement entre le fluide et la paroi du tube. Elle se propage des parois au centre, en raison de la viscosité du fluide, au fur et à mesure que ce dernier s'écoule dans la conduite.

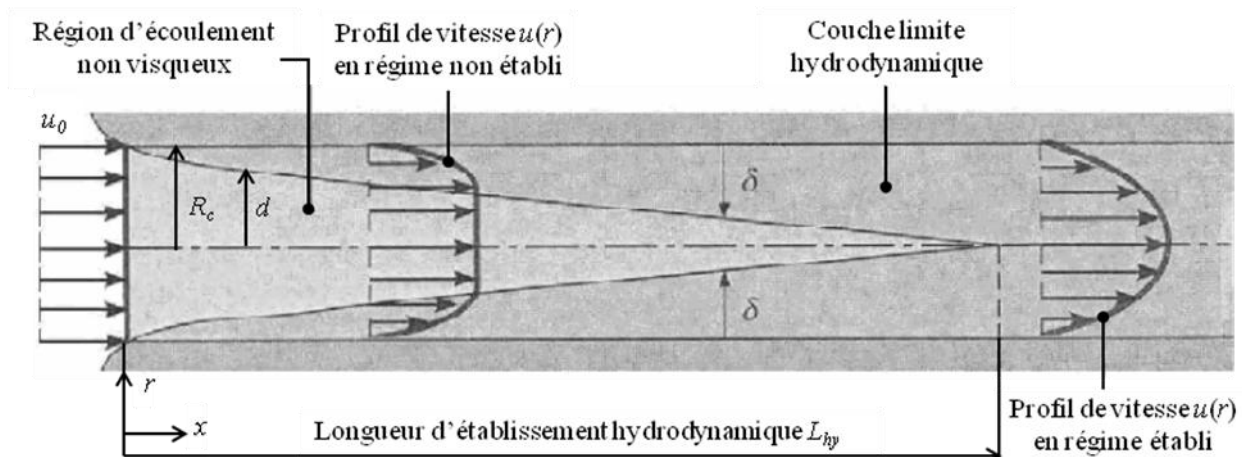


Figure 1: Schéma de l'écoulement du fluide à travers un tube et représentation des profils de vitesse en régime non établi et en régime établi [2]. L'épaisseur de la zone non perturbée par la couche limite hydrodynamique est caractérisée par la lettre d .

Quand la couche limite hydrodynamique a envahi toute la conduite, le régime de l'écoulement est dit établi. La longueur d'établissement hydrodynamique L_{hy} est définie comme la longueur du tube à partir de laquelle ce régime est atteint. L'épaisseur δ est définie comme étant la distance comptée à partir de la paroi où la vitesse locale atteint 99% de la vitesse moyenne u_m du fluide loin de la paroi. Le profil des vitesses $u(r)$ devient alors parabolique et indépendant de l'abscisse.

I.3. Données du problème

Assimilons le réacteur chimique à un tube de rayon R_c égal à 1,75 cm et de longueur L égale à 20 cm. La section de passage S reste totalement uniforme le long de la conduite et sa valeur est égale à 9,62 cm². Les propriétés physiques de l'écoulement du fluide sont supposées constantes. L'axe radial r correspond à un intervalle allant de $-R_c$ à R_c . L'axe longitudinal x orienté vers le sens de l'écoulement s'étend sur un intervalle allant de 0 à L . A l'intérieur du tube, la pression initiale est fixée à 4,7 mbar (condition utilisée en cinétique de réaction). La température T du fluide en entrée de réacteur varie entre 300 et 2000 K et les débits Q_v varient entre 10 et 50 slm. Les gaz étudiés sont supposés parfaits, c'est-à-dire non visqueux. Le **Tableau 1** rassemble les propriétés thermophysiques de l'argon Ar et de l'azote N₂ utilisées pour calculer leur masse volumique ρ et leurs nombres de Knudsen, de Mach et de Reynolds.

Paramètre	Symbole	Valeur
Masse molaire	$M(\text{Ar})$	39,946 g.mol ⁻¹
	$M(\text{N}_2)$	28,013 g.mol ⁻¹
Section efficace de collision	σ_{Ar}	41,62 Å ²
	σ_{N_2}	44,19 Å ²
Capacité thermique massique à pression constante	$c_p(\text{Ar})$	520 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
	$c_p(\text{N}_2)$	1039 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
Rapport des chaleurs spécifiques	γ_{Ar}	1,664
	γ_{N_2}	1,404

Tableau 1 : Propriétés thermophysiques de l'argon et de l'azote [3].

Les expressions caractérisant ces trois nombres adimensionnels sont présentées dans le paragraphe **I.4**. La modélisation de l'écoulement du fluide est basée sur l'hypothèse d'incompressibilité qui simplifie les équations de mécanique des fluides utilisées. Cette condition est valable puisque le nombre de Mach de l'écoulement reste faible, typiquement inférieur ou égal à 0,3 (voir paragraphe **I.4**). Dans ce cas, la valeur ρ est calculée en utilisant la loi des gaz parfaits selon l'équation ci-après.

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (I.3-1)$$

où P et M sont respectivement la pression et la masse molaire du fluide, et R est la constante universelle des gaz parfaits estimée à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

La viscosité dynamique μ intervient dans la modélisation. Elle est associée à la résistance qu'oppose tout fluide à sa mise en mouvement. Les expressions de Sutherland [3] caractérisant la viscosité de l'argon μ_{Ar} et de l'azote μ_{N_2} sont les suivantes :

$$\mu_{Ar} = \mu^{\circ} \left(\frac{T}{T^{\circ}} \right)^{\beta} \quad (I.3-2)$$

$$\mu_{N_2} = \mu^{\circ} \left(\frac{T}{T^{\circ}} \right)^{\beta} \frac{\left(1 + \frac{114}{T^{\circ}} \right)}{\left(1 + \frac{114}{T} \right)} \quad (I.3-3)$$

où β est un facteur d'ajustement, μ° est la viscosité mesurée à une température T° particulière (voir **Tableau 2**).

Paramètre	Gaz	Valeur
β	Ar	0,93
	N ₂	0,50
μ°	Ar	$2,116.10^{-5} \text{ Pa.s}$
	N ₂	$0,533.10^{-5} \text{ Pa.s}$
T°	Ar	273 K
	N ₂	80,6 K

Tableau 2 : Valeurs β , μ° et T° de l'argon et de l'azote [3].

I.4. Caractéristiques de l'écoulement

I.4.1. Nombre de Knudsen

La détermination du nombre de Knudsen K_n permet de juger du degré de raréfaction de l'écoulement. Il détermine donc le régime d'écoulement en termes de continuité (continu ou moléculaire libre). L'expression caractérisant le nombre K_n est donnée par l'équation ci-après.

$$K_n = \frac{\ell_i}{L} \text{ avec } \ell_i = \frac{1}{n_i \sigma_i \sqrt{2}} \quad (I.4-1)$$

où ℓ_i est le libre parcours moyen d'un fluide i . L est la longueur caractéristique de l'écoulement du fluide correspondant au diamètre du tube (35 mm dans notre cas). n_i est la densité du fluide dont sa relation s'écrit de la manière suivante :

$$n_i = \frac{\rho N_A}{M} \quad (I.4-2)$$

où N_A est la constante d'Avogadro estimée à $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

L'analyse de l'équation caractérisant ℓ_i montre que celui-ci dépend de la pression, de la température et de la nature du fluide. Sur un intervalle de température T allant de 300 à 2000 K, le nombre K_n de l'argon varie de $4,28 \cdot 10^{-4}$ à $2,85 \cdot 10^{-3}$ tandis que celui de l'azote varie de $4,03 \cdot 10^{-4}$ à $2,69 \cdot 10^{-3}$. Comme ces valeurs estimées sont inférieures à 10^{-2} , on peut considérer l'écoulement continu et les équations de Navier-Stokes et d'Euler peuvent s'appliquer pour calculer les profils de vitesse et la longueur L_{hy} .

I.4.2. Equations de conservation

Considérons un écoulement sans échange de travail ni de chaleur, en absence de forces de frottement et en négligeant les forces de pesanteur. Les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie qui régissent l'écoulement d'un fluide sont posées ci-dessous :

$$Q_m = \rho u S \quad (I.4-3)$$

$$\frac{dP}{dx} + \rho u \frac{du}{dx} = 0 \quad (I.4-4)$$

$$h + \frac{u^2}{2} = h_0 \quad (I.4-5)$$

où Q_m est le débit massique du fluide à travers la section de passage S ; h est l'enthalpie massique du fluide en un point où sa vitesse est notée u ; h_0 est son enthalpie (massique) totale dite aussi enthalpie d'arrêt, c'est-à-dire la valeur de son enthalpie en un point où sa vitesse est nulle.

L'examen de l'équation I.4-3 montre qu'une réduction de la section S implique une augmentation de la vitesse u pour que le débit massique soit conservé. À l'inverse, une augmentation de la

section S provoque une diminution de la vitesse (ce qui est l'inverse quand le régime devient supersonique car la masse volumique varie alors très fortement).

En pratique, l'enthalpie h représente l'énergie disponible dans un fluide au repos stocké dans un réservoir [4]. Elle tient implicitement compte du travail des forces de pression extérieures responsables de la mise en mouvement du fluide. Autrement dit, l'enthalpie h est la fraction d'énergie interne du fluide susceptible d'être convertie en énergie cinétique. Dans le cas d'un gaz parfait, elle suit la relation suivante :

$$h = c_p T + cte \quad (1.4-6)$$

où c_p est la capacité calorifique massique du gaz à pression constante qui s'exprime de la manière suivante :

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M} \quad (1.4-7)$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques appelé aussi coefficient de Poisson.

Au final, l'équation de conservation de l'énergie 1.4-5 devient :

$$c_p T + \frac{u^2}{2} = c_p T_0 \quad (1.4-8)$$

où T_0 est la température d'arrêt.

L'équation 1.4-8 montre que la mise en vitesse adiabatique d'un gaz s'accompagne d'un abaissement de sa température. Cet abaissement peut être considérable, au point d'approcher le zéro absolu.

1.4.3. Vitesse moyenne du fluide

A l'entrée du tube, le profil de vitesse du fluide est considéré comme uniforme c'est pourquoi la vitesse initiale u_0 du fluide est évaluée comme égale à la vitesse moyenne u_m du fluide. En appliquant le principe de conservation de masse, l'expression de la vitesse u_m s'écrit de la manière suivante :

$$u_m = \frac{Q_m}{S\rho} = \frac{\rho^{\circ} Q_v}{S\rho} \quad (1.4-9)$$

Par définition, le débit Q_m est égal au produit du débit Q_v par la masse volumique ρ° ($\rho^\circ = P^\circ M / RT^\circ$) dans les conditions normales de pression ($P^\circ = 101325$ Pa) et de température ($T^\circ = 273$ K). Les valeurs ρ° de l'argon et de l'azote sont les suivantes : $1,783 \text{ kg.m}^{-3}$ et $1,251 \text{ kg.m}^{-3}$.

I.4.4. Nombre de Mach

Le nombre de *Mach* définit l'évolution du mouvement du fluide. Pour des écoulements à nombre de *Mach* inférieur à 0,3, le résultat du calcul de la vitesse fait en considérant un fluide incompressible ne diffère pas de plus de 1% de la valeur trouvée en prenant en compte la compressibilité [5]. Le nombre de *Mach* est le rapport de la vitesse sur la célérité du son v_{son} . Il est calculé ici en considérant la vitesse moyenne u_m d'écoulement et la vitesse moyenne du son (basée sur la température d'entrée du tube) par l'équation suivante :

$$Mach = \frac{u_m}{v_{son}} \quad (I.4-10)$$

La célérité du son est un processus adiabatique (la chaleur des zones échauffées par compression par l'onde acoustique n'a pas le temps de se transférer aux zones refroidies par détente) et réversible (le gaz recouvre ses propriétés après avoir été parcouru par la perturbation acoustique), c'est donc un processus isentropique. La vitesse du son dans un gaz parfait se calcule donc par combinaison des lois du gaz parfait et de Laplace qui est rappelée ci-dessous :

$$\frac{P}{\rho^\gamma} = cte \quad (I.4-11)$$

L'expression de la célérité du son d'un gaz est donnée par l'équation suivante :

$$v_{son} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}} \quad (I.4-12)$$

I.4.5. Nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds Re est le rapport des forces d'inertie sur les frottements visqueux. Lorsque $Re < 2300$, le régime de l'écoulement est dit laminaire [5] c'est-à-dire que les filets fluides glissent les uns sur les autres sans s'interpénétrer. Dans le cas contraire, le régime de l'écoulement est dit turbulent et les transferts thermiques au sein du fluide par convection l'emportent alors sur les transferts par conduction. On verra au paragraphe **I.8.3** que la nature des transferts thermiques (*i.e.* convectifs ou conductifs) est donnée par le nombre de Nusselt. L'expression caractérisant le nombre Re est donnée par les équations ci-après.

$$\text{Re} = \frac{2R_c u_m \rho}{\mu} \quad (1.4-13)$$

$$\text{Re} = \frac{2R_c Q_m}{\mu S} \quad (1.4-14)$$

Dans notre cas, les valeurs Re calculées sur la base de grandeurs moyennes (u_m ou Q_m) restent inférieures à 2300. Le régime de l'écoulement est donc laminaire. On peut d'ores et déjà affirmer que les transferts de chaleur au sein du fluide en écoulement sont régis par la conduction. Rappelons par ailleurs que la conductivité thermique d'un gaz est faible (voir **Tableau 5**), par conséquent on s'attend à des flux thermiques limités au sein du fluide (la situation reste différente pour les transferts thermiques entre le gaz et les parois du tube qui s'opère par convection forcée).

I.5. Modélisation du profil de vitesse

La modélisation du profil de vitesse du fluide repose sur la résolution de l'équation d'Euler qui caractérise le mouvement du fluide et qui dérive de la relation fondamentale de la dynamique appliquée à une particule fluide. Les forces appliquées sont les forces de pression P et de viscosité μ . La **Figure 2** présente l'écoulement du fluide qui se fait par couches cylindriques dont le profil de vitesse $u(r)$ dépend du paramètre r .

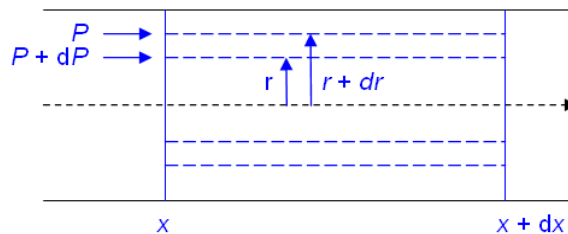


Figure 2 : Ecoulement du fluide sous forme de couches cylindriques.

Soit une lame cylindrique comprise entre les rayons r et $r+dr$ et les sections x et $x+dx$. Les forces de pression P agissent normalement aux sections x et $x+dx$:

$$\text{- sur } x : \quad P 2\pi r dr \quad (1.5-1)$$

$$\text{- sur } x+dx : \quad -(P+dP) 2\pi r dr \quad (1.5-2)$$

Les forces de viscosité μ agissent tangentielllement aux cylindres de rayon r et $r+dr$:

- sur la face intérieure (r) la normale étant dirigée vers les r décroissants :

$$-\mu \frac{du(r)}{dr} 2\pi r dx \quad (1.5-3)$$

- sur la face extérieure ($r+dr$) la normale étant dirigée vers les r croissants :

$$2\pi\mu dx \left[r \frac{du(r)}{dr} + \frac{d}{dr} \left(r \frac{du(r)}{dr} \right) dr \right] \quad (1.5-4)$$

L'accélération de la masse du fluide étant nulle, la résultante des forces appliquées est nulle.

L'expression caractérisant le bilan des forces est donnée par l'équation suivante :

$$2\pi\mu dx \left[\frac{d}{dr} \left(r \frac{du(r)}{dr} \right) dr \right] - 2\pi r dP dr = 0 \quad (1.5-5)$$

Par simplification, l'équation 1.5-5 devient :

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{du(r)}{dr} \right) = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} = a \quad 1.5-6$$

où $\frac{dP}{dx}$ est le gradient de pression et a est un paramètre qui représente l'équation 1.5-6.

Par intégration successive, l'équation 1.5-6 devient une solution dite de Hagen-Poiseuille qui s'écrit de la manière suivante :

$$u(r) = \frac{1}{4\mu} \frac{dP}{dx} r^2 + b \ln r + c \quad (1.5-7)$$

Les deux constantes d'intégration b et c sont définies par les conditions limites ci-dessous :

$$- \quad u(r=0) = u_{\max} \quad (1.5-8)$$

$$- \quad u(r=R_c) = 0 \quad (1.5-9)$$

La condition de la symétrie en $r=0$ conduit à une valeur b nulle. La valeur c correspond à la vitesse maximale u'_{max} en régime établi. Elle est déterminée suivant la deuxième condition limite. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$c = -\frac{R_c^2}{4\mu} \frac{dP}{dx} = u'_{max} \quad (I.5-10)$$

L'expression caractérisant le profil de vitesse $u_e(r)$ en régime établi se déduit de la factorisation de l'équation I.5-7 qui s'écrit de la manière suivante :

$$u_e(r) = -\frac{R_c^2}{4\mu} \frac{dP}{dx} \left[1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right] = u'_{max} \left[1 - \frac{r^2}{R_c^2} \right] \quad (I.5-11)$$

Nous avons considéré que ce profil s'appliquait aussi au profil de vitesse en régime non établi lorsque le paramètre r se situe dans la zone affectée par la couche limite hydrodynamique. Dans la zone de l'écoulement non affectée par cette couche, le profil de vitesse en régime non établi reste uniforme. Les expressions caractérisant le profil de vitesse en régime non établi $u_{ne}(r)$ sont données par les équations suivantes :

$$u_{ne}(r) = \begin{cases} u_{max} \left[1 - \left(\frac{r}{R_c} \right)^2 \right] & \text{si } d < r < -d \\ u_{max} & \text{sinon} \end{cases} \quad (I.5-12)$$

où d correspond à l'épaisseur de l'écoulement non perturbée par la couche limite hydrodynamique (voir **Figure 1**).

I.6. Contrainte de cisaillement et coefficient de frottement

La résistance du fluide en mouvement le long de la conduite est caractérisée par la contrainte de cisaillement et le coefficient de frottement. La contrainte de cisaillement est responsable de la dissipation de l'énergie du fluide par frottements. L'expression caractérisant la contrainte de cisaillement d'une section τ_x par unité de surface est donnée par la relation suivante :

$$\tau_x = -\mu \frac{du(r)}{dr} \quad (I.6-1)$$

où x est un point quelconque situé sur le périmètre d'une section du tube.

En intégrant la moyenne des contraintes de cisaillement déterminées à chaque section du tube, on aboutit à l'expression suivante :

$$\tau_m = \frac{1}{x} \int_0^x \tau_x dx \quad (I.6-2)$$

où τ_m est la contrainte de cisaillement moyen par unité de surface.

A la paroi ($r=R_c$), la contrainte de cisaillement a atteint sa valeur maximale. Elle est appelée contrainte de cisaillement pariétale τ^{paroi} et s'écrit de la manière suivante :

$$\tau^{paroi} = -\mu \left[\frac{du(r)}{dr} \right]_{r=R_c} = \frac{2\mu u_{\max}}{R_c} \quad (I.6-3)$$

Le coefficient de frottement est le rapport de la contrainte de cisaillement sur l'énergie cinétique de l'écoulement. L'expression caractérisant le coefficient de frottement d'une section $C_{f,x}$ est donnée par la relation suivante :

$$C_{f,x} = \frac{2\tau_x}{\rho u_m^2} \quad (I.6-4)$$

En calculant la moyenne des coefficients de frottement déterminés à chaque section du tube, on aboutit à l'expression suivante :

$$C_{f,m} = \frac{1}{x} \int_0^x C_{f,x} dx = \frac{2\tau_m}{\rho u_m^2} \quad (I.6-5)$$

où $C_{f,m}$ est le coefficient de frottement moyen.

A la paroi, le coefficient de frottement est appelé coefficient de frottement pariétal C_f^{paroi} et son expression est donnée par l'équation suivante dans le cas d'une conduite à section circulaire :

$$C_f^{paroi} = \frac{2\tau^{paroi}}{\rho u_m^2} = \frac{8\mu}{\rho R_c u_m} \quad (I.6-6)$$

En introduisant le nombre de Re dans l'équation I.6-6, on aboutit à l'expression suivante pour une conduite à section circulaire :

$$C_f^{paroi} = \frac{16}{Re} \quad (I.6-7)$$

I.7. Perte de charge et longueur d'établissement hydrodynamique

Le long de la conduite dans laquelle s'écoule le fluide visqueux, la pression diminue d'amont en aval. La différence de pression entre deux sections de passage est appelée perte de charge ΔP . L'expression ΔP découle de la deuxième loi de Newton et du principe de conservation de masse. Un traitement adimensionnel est appliqué pour décrire l'expression ΔP afin de la rendre indépendante du système d'unités choisi. On utilise ainsi le terme de perte de charge apparente ΔP^* qui est le rapport de la perte de charge ΔP sur l'énergie cinétique de l'écoulement.

L'expression caractérisant ΔP^* est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho u_m^2} = \underbrace{C_{f,m} \frac{x}{R_c}}_A + \underbrace{\frac{2}{S} \int_0^R \left(\frac{u(r)}{u_m} \right)^2 2\pi r dr}_B - 2 \quad (I.7-1)$$

Le terme A correspond aux frottements du fluide sur la paroi et le terme B est induit par la variation de la quantité de mouvement du fluide en régime non établi [2]. La variation de la quantité de mouvement est liée à l'évolution de la forme du profil de vitesse. En régime établi, le deuxième terme de l'équation I.7-1 est nul, le coefficient $C_{f,m}$ est égal au coefficient C_f^{paroi} et le gradient de pression devient constant $\left(\frac{dP}{dx} = \frac{\Delta P}{x} \right)$.

Dans ces conditions, l'équation I.7-1 s'écrit de la manière suivante :

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho u_m^2} = C_f^{paroi} \frac{x}{R_c} \quad (I.7-2)$$

En combinant l'équation I.7-2 avec les équations I.5-6 et I.6-7, on obtient :

$$\text{Re} \cdot C_f^{paroi} = \frac{-2aR_c^2}{u_m} \quad (I.7-3)$$

En utilisant la solution de l'équation différentielle I.5-6, l'équation I.7-3 devient :

$$\text{Re} C_f^{paroi} = K_f \quad (I.7-4)$$

où K_f est un paramètre d'ajustement de perte de charge.

Ce paramètre adimensionnel dépend de la géométrie de la conduite et son expression est donnée par l'équation suivante dans le cas d'une conduite à section circulaire :

$$K_f = \frac{2}{S} \int_0^{R_c} \left[\left[\frac{u(r)}{u_m} \right]^3 - \left[\frac{u(r)}{u_m} \right]^2 \right] 2\pi r dr = 1,333 \quad (1.7-5)$$

Le paramètre K_f égal à 1,333 est utilisé pour résoudre l'équation de la longueur d'établissement hydrodynamique L_{hy} qui est écrite ci-dessous :

$$L_{hy} = 2R_c \left[\frac{(u'_{max}/u_m)^2 - 1 - K_f}{4C_f^{paroi}} \right] \quad (1.7-6)$$

Notons que le rapport u'_{max}/u_m est égal à deux dans l'équation 1.7-6. En combinant l'équation 1.6-7 avec l'équation 1.7-6 et en remplaçant K_f par sa valeur, on obtient :

$$L_{hy} = 0,052 R_c Re \quad (1.7-7)$$

L'observation des équations 1.4-14 et 1.7-7 révèle que la longueur L_{hy} est indépendant de la masse volumique ρ et donc de la pression P .

La **Figure 3** présente les profils de vitesse de l'argon en régime non établi et en régime établi à 1000 K et à 15 slm, conditions expérimentales typiques. Les valeurs $u_m(r)$ et $u_e(r=0)$ respectives de l'argon et de l'azote sont les mêmes (voir **Tableaux 3** et **4**). Leurs profils de vitesse présentent néanmoins une différence significative pour une valeur x donnée. En effet, le profil $u_e(r)$ de l'argon est atteint pour une valeur x égale à 21 cm alors que celui de l'azote est atteint pour une valeur x égale à 25 cm.

La **Figure 4** présente l'évolution longitudinale de la vitesse u_{max} des deux gaz à 1000 K et à 15 slm. Leurs valeurs u_m et u'_{max} (vitesse maximale en régime établi) sont respectivement estimées à 205 m.s⁻¹ et 410 m.s⁻¹. Les valeurs u_{max} intermédiaires correspondent aux valeurs de vitesse maximale en régime non établi. L'examen des **Figures 3** et **4** montre que l'épaisseur δ de l'argon atteint le rayon de la conduite plus vite que celui de l'azote. Le régime de l'écoulement de l'argon est donc plus vite établi que celui de l'azote. La **Figure 5** présente l'évolution de la longueur L_{hy} de l'argon et de l'azote en fonction du débit Q_v à 1000 K, 1500 K et 2000 K. Son examen montre que la longueur L_{hy} augmente avec le débit Q_v et diminue avec la température T . Les valeurs L_{hy} calculées de l'argon sont inférieures à celle de l'azote, quelle que soit la valeur Q_v et T fixée. A 1500 K et sur un intervalle de débit Q_v allant de 5 à 50 slm, la longueur L_{hy} de l'argon est comprise entre 5 et 48 cm tandis que celle de l'azote est comprise entre 7 et 67 cm. On peut en déduire que le régime de

l'écoulement de l'argon est plus vite établi que celui de l'azote. Ceci peut s'expliquer par les valeurs μ de l'argon qui sont supérieures à celles de l'azote (voir **Tableaux 3 et 4**).

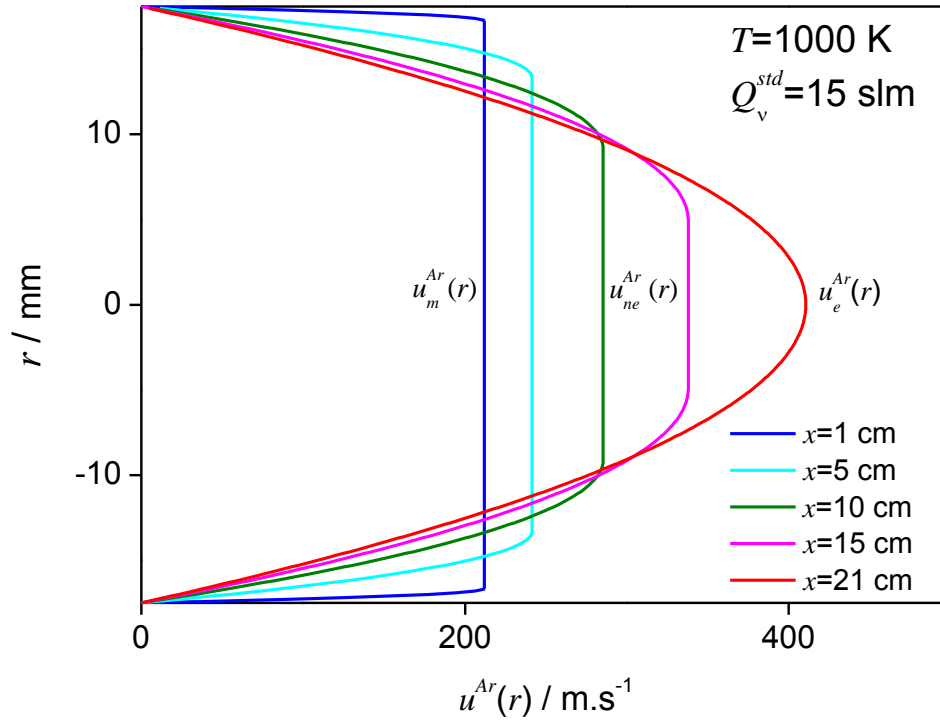


Figure 3 : Profils de vitesse de l'argon en régime non établi et en régime établi à 1000 K et à 15 slm.

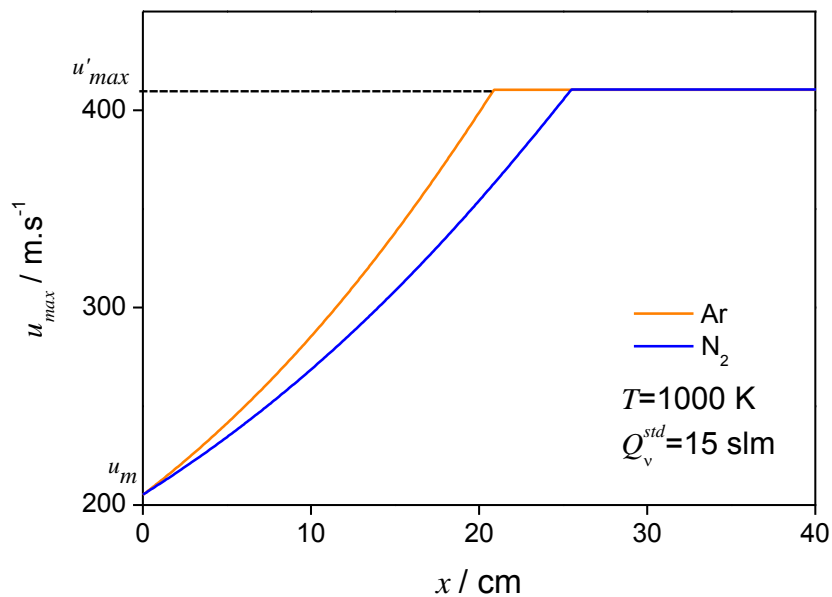


Figure 4 : Evolution longitudinale de la vitesse maximale de l'argon et de l'azote à 1000 K et à 15 slm.

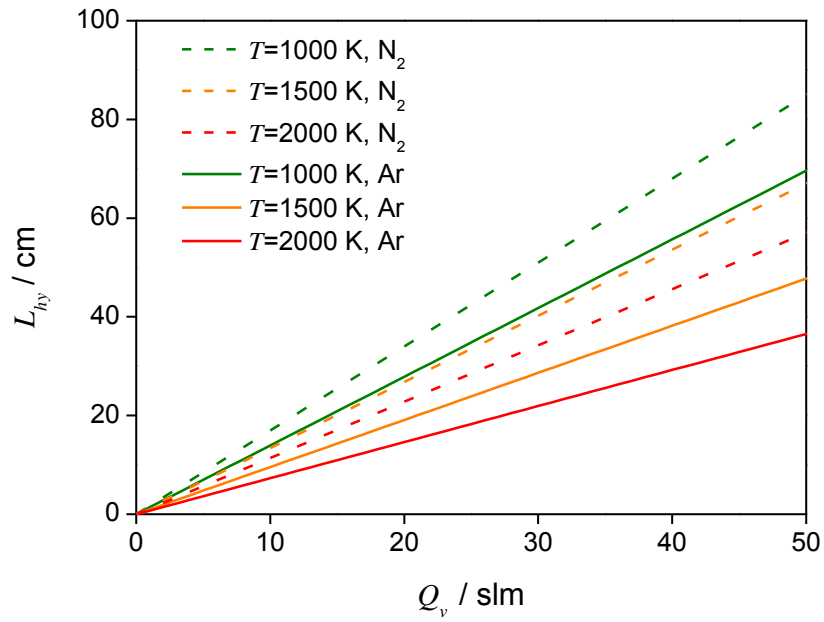


Figure 5 : Evolution de la longueur L_{hy} de l'argon et de l'azote en fonction du débit Q_v à 1000 K, 1500 K et 2000 K.

T / K	$\mu_{Ar} / 10^{-5} \text{ Pa.s}$	$\rho_{Ar} / 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$	$u_m / \text{m.s}^{-1}$	$u_{max} / \text{m.s}^{-1}$	Re	L_{hy} / cm
300	2,31	7,53	62	123	702	64
400	3,02	5,65	82	164	537	49
500	3,72	4,52	103	205	437	40
600	4,40	3,76	123	246	368	34
700	5,08	3,23	144	287	319	29
800	5,75	2,82	164	328	282	26
900	6,42	2,51	185	369	253	23
1000	7,08	2,26	205	410	229	21
1100	7,73	2,05	226	451	210	19
1200	8,39	1,88	246	492	193	18
1300	9,03	1,74	267	533	180	16
1400	9,68	1,61	287	574	168	15
1500	10,30	1,51	308	616	157	14
1600	10,96	1,41	328	657	148	13
1700	11,60	1,33	349	698	140	13
1800	12,23	1,26	369	739	133	12
1900	12,86	1,19	390	780	126	11
2000	13,48	1,13	410	821	120	11

Tableau 3 : Valeurs calculées de la viscosité μ , de la masse volumique ρ , des vitesses u_m et u_{max} , du nombre Re et de la longueur L_{hy} correspondant à 15 slm d'argon sur une gamme de températures T allant de 300 et 2000 K.

T / K	$\mu_{N_2} / 10^{-5} \text{ Pa.s}$	$\rho_{N_2} / 10^{-3} \text{ kg.m}^{-3}$	$u_m / \text{m.s}^{-1}$	$u_{max} / \text{m.s}^{-1}$	Re	L_{hy} / cm
300	1,80	5,28	62	123	633	58
400	2,23	3,96	82	164	510	46
500	2,61	3,17	103	205	436	40
600	2,95	2,64	123	246	386	35
700	3,26	2,26	144	287	349	32
800	3,55	1,98	164	328	321	29
900	3,82	1,76	185	369	298	27
1000	4,07	1,58	205	411	280	25
1100	4,31	1,44	226	452	264	24
1200	4,53	1,32	246	493	251	23
1300	4,75	1,22	267	534	239	22
1400	4,96	1,13	287	575	229	21
1500	5,16	1,06	308	616	221	20
1600	5,35	0,99	328	657	213	19
1700	5,54	0,93	349	698	205	19
1800	5,72	0,88	369	739	199	18
1900	5,89	0,83	390	780	193	18
2000	6,06	0,79	411	821	188	17

Tableau 4 : Valeurs calculées de la viscosité μ , de la masse volumique ρ , des vitesses u_m et u_{max} , du nombre Re et de la longueur L_{hy} correspondant à 15 slm d'azote sur une gamme de températures T allant de 300 et 2000 K.

Le bilan de cette première partie de l'étude montre l'influence de la viscosité du gaz, du débit massique et de la température sur la longueur d'établissement, point où se rejoignent les couches limites mécaniques. Il convient maintenant de nous intéresser aux couches limites thermiques qui ne sont pas forcément caractérisées par la même longueur d'établissement.

I.8. Transfert thermique par convection forcée

I.8.1. Notions sur la convection forcée d'un écoulement laminaire dans un tube

Les phénomènes d'écoulement d'un fluide le long des parois d'un tube s'accompagnent par des échanges de chaleur par convection entre les interfaces fluide-fluide et fluide-paroi [1,2,6-10]. En effet, la chaleur est convoyée d'un point à un autre par un élément de masse au cours du transfert de matière. Deux types de convection se distinguent : la convection libre ou naturelle et la convection forcée. La convection libre se produit lorsqu'une zone du fluide change de température et que cette zone porteuse de chaleur se déplace spontanément et verticalement sous l'effet de la poussée d'Archimède. Le changement de la température du fluide influe alors sur sa masse

volumique qui se trouve modifiée par rapport à la masse volumique du fluide environnant. La convection forcée se définit par le mouvement d'un fluide provoqué par un acteur extérieur tel qu'un groupe de pompage. Notre situation se ramène à un problème de convection forcée dans un tube dont nous supposons la surface des parois isotherme.

La **Figure 6** schématise la situation thermique d'un fluide en écoulement laminaire à travers un tube. Le profil de température T_f initialement supposé uniforme adopte un profil radial similaire au profil de vitesse $u(r)$ car la chaleur se dissipe vers les parois du tube au fur et à mesure que le fluide s'écoule. Lorsque le régime de l'écoulement est parfaitement établi, le profil T_f devient invariable. Le développement de la couche limite thermique est qualitativement semblable à celui de la couche limite hydrodynamique [1,2,6-10].

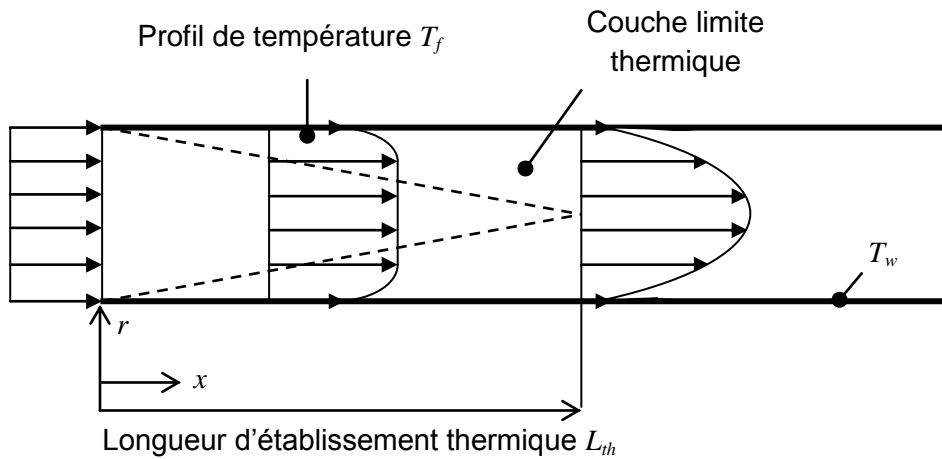


Figure 6 : Profils de température d'un fluide en écoulement laminaire à travers un tube [2]. T_w caractérise la température de surface des parois du tube.

1.8.2. Flux de chaleur par convection et loi de Newton

Pour un écoulement supposé newtonien et incompressible, la densité du flux de chaleur φ_{conv} transmis au travers d'une surface S par convection est proportionnelle à la différence de température ΔT entre la température de surface T_w des parois du tube et la température T_f du fluide loin de la paroi. L'équation caractérisant l'expression du flux de chaleur par convection est écrite ci-dessous :

$$\varphi_{conv} = \frac{\Phi_{conv}}{S} = h^{therm}(T_w - T_f) \quad (1.8-1)$$

où Φ_{conv} est le flux thermique, c'est-à-dire la puissance échangée, et h^{therm} est le coefficient d'échange convectif. Le coefficient h^{therm} se définit comme le taux de transfert de chaleur entre la

paroi et le fluide par unité de surface et de température ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). Il se détermine expérimentalement et sa valeur dépend de tous les paramètres variables qui influent sur la convection tels que la géométrie du système, le nombre Re , la vitesse du fluide ainsi que les propriétés physiques du fluide (densité, viscosité, chaleur spécifique,...). L'analyse dimensionnelle de ces diverses grandeurs montre que le coefficient h^{therm} peut s'exprimer en fonction du nombre de Nusselt.

I.8.3. Nombre de Nusselt

Le nombre de Nusselt Nu est adimensionnel, il caractérise le rapport entre le transfert thermique par convection et le transfert par conduction. Le nombre Nu suit la relation suivante :

$$Nu = \frac{h^{therm} D_h}{\lambda} \quad (I.8-2)$$

où D_h est le diamètre hydraulique du tube ($D_h=2R_c$) et λ est le coefficient de conductivité thermique.

I.8.4. Coefficient de conductivité thermique

Le coefficient de conductivité thermique λ , exprimé en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, évalue le pouvoir isolant du fluide. Plus sa valeur est faible plus le gaz est isolant. L'expression caractérisant la conductivité thermique λ_m d'un gaz monoatomique se met sous la forme suivante [3] :

$$\lambda_m = 0,08314 \frac{\sqrt{\frac{T}{M}}}{\sigma^2 \Omega^{(2,2)*}(T^*)} \quad (I.8-3)$$

où T est la température du gaz exprimée en K ;

M est la masse molaire du gaz exprimée en unité de masse atomique (uma) ;

σ est la section efficace de collision en Å (Angström) [3] ;

$\Omega^{(2,2)*}$ est une intégrale de collision [3] ;

T^* est la température réduite du gaz et se définit par l'équation suivante :

$$T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon} \quad (I.8-4)$$

où ε/k_B est le paramètre de potentiel exprimé en K [3] et k_B est la constante de Boltzmann.

L'observation de l'équation 1.8-3 montre que la conductivité thermique augmente avec la température et diminue avec le rayon des molécules du gaz.

La conductivité thermique λ_p d'un gaz polyatomique est calculée à partir des transferts d'énergie entre les degrés de liberté interne et de translation du gaz. Son expression se met sous la forme suivante [3] :

$$\lambda_p = \lambda_m \left(\frac{4}{15} \frac{C_v}{R} + \frac{3}{5} \right) \quad (1.8-5)$$

où C_v est la capacité thermique à volume constant par mole du gaz polyatomique. D'après la théorie cinétique des gaz, la capacité molaire C_v d'une mole d'azote est fixée à $5R/2$.

1.8.5. Corrélations empiriques et nombre de Prandtl

Le cas d'un écoulement laminaire dans un tube nécessite le recours à des corrélations empiriques. Le coefficient h^{therm} est généralement estimé en utilisant l'analogie de Reynolds entre le transfert de chaleur et de quantité de mouvement. Celle-ci se traduit classiquement par la relation suivante [6] :

$$Nu = \phi(Re) \psi(Pr) \kappa \left(\frac{x}{D_h} \right) \quad (1.8-6)$$

où ϕ , ψ et κ désignent des fonctions dépendantes du nombre Re , du nombre de Prandtl Pr et du rapport x/D_h .

La résolution itérative de l'équation 1.8.6 montrent que le nombre Nu de l'écoulement parfaitement établi tend vers une valeur asymptotique égale à 3,36 quelle que soit la valeur de température T_w fixée [2,7].

Le nombre Pr est sans dimension. Il représente le rapport entre la viscosité dynamique (profil de vitesse du fluide) et la diffusivité thermique (profil de température). Son expression est donnée par les équations suivantes :

$$Pr = \frac{\mu / \rho}{\lambda / \rho c_p} \quad (1.8-7)$$

$$\text{soit } Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda} \quad (1.8-8)$$

Le **Tableau 5** rassemble les valeurs calculées de la viscosité μ , de la conductivité thermique λ , du nombre Pr et de la longueur L_{th} correspondant respectivement à l'argon et à l'azote sur une gamme de température T allant de 300 et 2000 K. Son examen montre que les longueurs $L_{th,Ar}$ et $L_{th,N2}$ sont proches en raison des nombres Pr_{Ar} et Pr_{N2} qui tendent vers l'unité. Remarquons que les valeurs λ_{N2} sont proches de celles mesurées par Hanley et Ely [11].

T	μ_{Ar}	λ_{Ar}	Pr_{Ar}	$L_{th,Ar}$	μ_{N2}	λ_{N2} [11]	λ_{N2}	Pr_{N2}	$L_{th,N2}$
K	10^{-5} Pa.s	10^{-2} W.m ⁻¹ .K ⁻¹		cm	10^{-5} Pa.s	10^{-2} W.m ⁻¹ .K ⁻¹			cm
300	2,31	1,76	0,68	38	1,80	2,57	2,25	0,75	42
400	3,02	2,20	0,71	30	2,23	3,27	3,10	0,75	33
500	3,72	2,60	0,74	26	2,61	3,90	3,50	0,77	28
600	4,40	2,95	0,78	22	2,95	4,50	4,00	0,77	24
700	5,08	3,24	0,82	20	3,26	5,10	4,50	0,75	21
800	5,75	3,62	0,83	18	3,55	5,69	4,90	0,73	19
900	6,42	3,87	0,86	17	3,82	6,27	5,40	0,75	17
1000	7,08	4,17	0,88	16	4,07	6,84	5,60	0,73	16
1100	7,73	4,45	0,90	15	4,31	7,40	6,10	0,74	14
1200	8,39	4,70	0,93	14	4,53	7,93	6,40	0,75	13
1300	9,03	4,93	0,95	13	4,75	8,46	6,60	0,75	13
1400	9,68	5,14	0,95	13	4,96	8,97	6,90	0,75	12
1500	10,30	5,35	1,00	12	5,16	9,47	7,10	0,57	11
1600	10,96	5,56	1,03	12	5,35	9,96	7,30	0,76	11
1700	11,60	5,77	1,05	11	5,54	10,26	7,60	0,76	10
1800	12,23	5,97	1,07	11	5,72	10,91	7,80	0,76	10
1900	12,86	6,54	1,03	10	5,89	11,14	8,60	0,71	9
2000	13,48	6,71	1,05	10	6,06	11,83	8,90	0,71	9

Tableau 5 : Valeurs calculées de la viscosité μ , de la conductivité thermique λ , du nombre de Pr et de la longueur L_{th} correspondant à l'argon et l'azote sur une gamme de température T allant de 300 et 2000 K.

Une méthode numérique adoptée dans les travaux de Bejan et *al.* [8,9] puis reprise dans les travaux de Kreith et *al.* [6] conduit à une expression du nombre Pr en fonction du rapport de la longueur d'établissement thermique L_{th} sur la longueur d'établissement hydrodynamique L_{hy} :

$$Pr \approx \frac{L_{th}}{L_{hy}} \quad (I.8-9)$$

Lorsque le nombre Pr de l'écoulement est très inférieur à un, la couche limite thermique est estimée plus épaisse que la couche limite hydrodynamique et par voie de conséquence la longueur L_{hy} est nettement supérieure à la longueur L_{th} . Lorsque le nombre Pr de l'écoulement est

très supérieur à un, la couche limite thermique est estimée plus fine que la couche limite hydrodynamique et par voie de conséquence la longueur L_{hy} est nettement inférieure à la longueur L_{th} . Les longueurs L_{hy} et L_{th} s'égalisent pour des valeurs Pr proche de l'unité [1,2,6-10].

Les **Figures 7** et **8** présentent l'évolution des longueurs L_{hy} et L_{th} respectives de l'argon et de l'azote en fonction de la température T à 10, 15 et 20 slm. Leurs examens montrent que la longueur L_{th} augmente avec le débit Q_v et qu'elle diminue avec la température T . Les valeurs L_{th} calculées de l'argon sont proches de celle de l'azote quelle que soit la valeur Q_v et T fixée. A 15 slm et sur un intervalle de température T allant de 300 à 1400 K (conditions en cinétique de réaction), la longueur L_{th} de l'argon est comprise entre 38 et 12 cm alors que celles de l'azote est comprise entre 42 et 12 cm. On peut en déduire que la couche thermique de l'argon envahi le tube en même temps que celle de l'azote. Les valeurs L_{hy} restent néanmoins supérieures aux valeurs L_{th} quelque soit la nature du gaz et la valeur Q_v et T fixée. En effet, à 1400 K et 15 slm, les valeurs des longueurs L_{hy} et L_{th} correspondantes sont les suivantes : 15 et 12 cm pour l'argon et 12 et 9 cm pour l'azote.

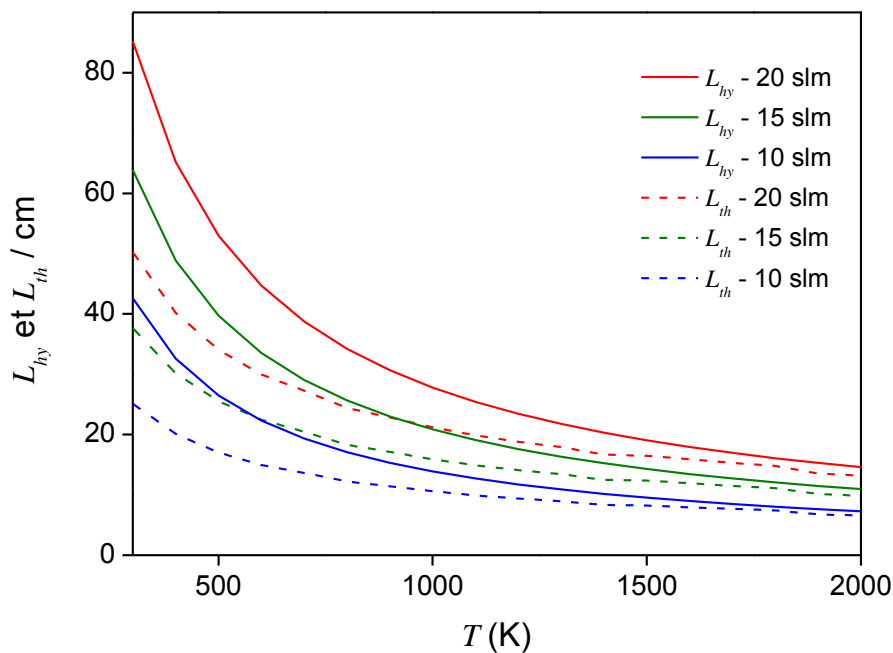


Figure 7 : Evolution des longueurs L_{hy} et L_{th} de l'argon en fonction de la température T à 10 slm, 15 slm et 20 slm.

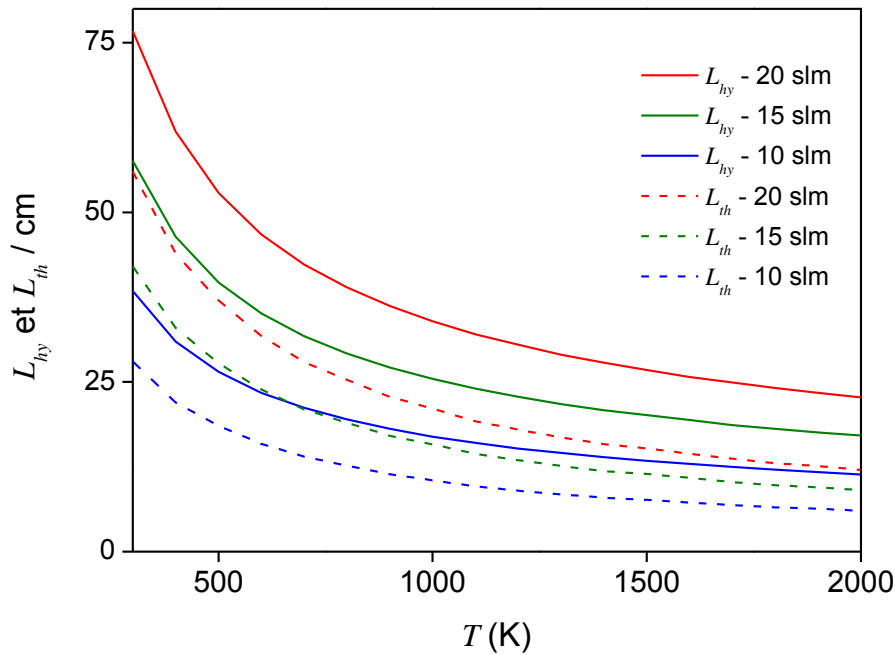


Figure 8 : Evolution des longueurs L_{hy} et L_{th} de l'azote en fonction de la température T à 10 slm, 15 slm et 20 slm.

I.9. Bilan sur les transferts de matière et de chaleur

La modélisation fait ressortir plusieurs résultats :

- D'un point de vue hydrodynamique, le régime de l'écoulement de l'argon est plus vite établi que celui de l'azote. L'épaisseur des couches limites mécaniques atteint l'axe de la conduite plus vite dans l'argon que dans l'azote. D'un point de vue thermique, le régime de l'écoulement de ces gaz sont établi en même temps.
- Les longueurs L_{hy} et L_{th} augmentent avec le débit volumique standard du gaz et diminuent avec la température. Ces longueurs ne dépendent pas de la pression du fluide. La longueur L_{hy} dépend uniquement du nombre Re (autrement dit de la viscosité dynamique) tandis que la longueur L_{th} dépend à la fois des nombres Re et Pr (et donc également de la conductivité thermique). Ces longueurs peuvent être considérées identiques pour ces deux gaz en raison des valeurs du nombre de Prandtl qui tendent vers l'unité.
- Les résultats obtenus ont permis de placer l'intersection des lasers dans une région où l'écoulement n'est pas affecté par les couches limites mécaniques et thermiques. A 15 slm et sur une gamme de température allant de 300 à 1400 K, il faut sonder nécessairement l'écoulement à 9 cm de l'entrée des gaz. Rappelons que la distance entre la grille et le faisceau du laser de sonde

est fixée à 8,2 cm (voir **Figure 13**) et la position de la grille correspond à l'entrée du tube (R_c , L) utilisé dans notre modèle.

I.10. Phénomènes de diffusion particulière

La diffusion gazeuse reste un phénomène de transport incontournable à l'origine d'une diminution de la concentration du réactant CN sur l'axe de l'écoulement et qui peut donc biaiser les interprétations de mesures cinétiques. Un modèle simple a été conçu dans le but d'évaluer la diffusion radiale du radical CN créé par photolyse sur l'axe de l'écoulement de gaz porteur traversant le réacteur cylindrique. Les équations de diffusion utilisées sont basées sur la deuxième loi de Fick à deux dimensions et proviennent des ouvrages de Hirschfelder [3] et de Pérez [12]. La résolution des équations différentielles ont été effectués par le logiciel Mathcad.

Les radicaux CN sont créés dans un espace cylindrique de diamètre ϕ_2 compris entre 0,4 et 1 cm correspondant au faisceau du laser de photolyse. Les radicaux CN diffusent radialement dans un cylindre de diamètre ϕ_1 plus élevé ($\phi_1=2R_c=3,5$ cm) qui correspond au réacteur chimique dans lequel s'écoulent les radicaux CN et le gaz porteur.

I.10.1. Coefficient de diffusion binaire

Le coefficient de diffusion D_m , exprimé en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, est celui d'un mélange binaire de gaz 1 (radical CN) et 2 (gaz porteur). Sa détermination est basée sur l'expression suivante [3] :

$$D_m = 0,0026280 \frac{\sqrt{T^3 \frac{m_1 + m_2}{2m_1m_2}}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)} \quad (\text{I.10-1})$$

où P est la pression du réacteur exprimée en atm (atmosphère) ;

T est la température du mélange binaire exprimée en K ;

$\Omega_{12}^{(1,1)*}$ est une intégrale de collision ;

m_1 est la masse molaire du gaz 1 et m_2 est la masse molaire du gaz 2 en uma ;

σ_{12} est le rayon de collision en Å (Angström) ;

T_{12}^* est la température réduite du mélange et se définit par l'équation suivante :

$$T_{12}^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{12}} \quad (\text{I.10-2})$$

où ε_{12}/k_B est le paramètre de potentiel exprimé en K.

L'équation I.10-1 montre clairement que le coefficient D_m augmente avec la température et diminue avec la pression ou avec le rayon des molécules.

La **Figure 9** présente l'évolution du coefficient D_m des mélanges Ar:CN et N₂:CN en fonction de la température T avec $P=4,7$ mbar soit $4,84 \cdot 10^{-3}$ atm. On remarque que les valeurs du coefficient D_m du mélange Ar:CN sont proches des valeurs du coefficient D_m du mélange N₂:CN. Elles évoluent entre $40 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, pour une température variant de 300 à 2000 K. Le coefficient D_m est donc fortement dépendant de la température.

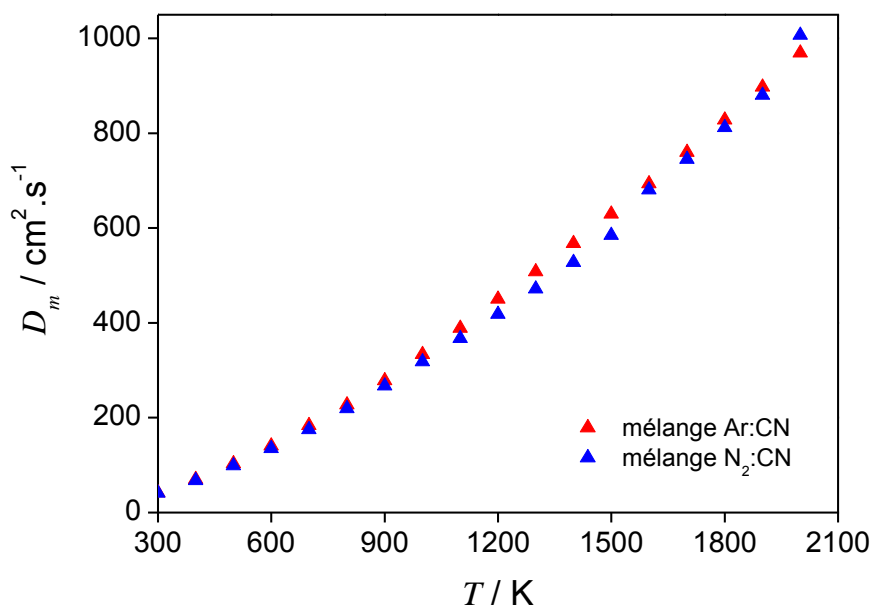


Figure 9 : Evolution du coefficient D_m en fonction de la température T pour les mélanges Ar:CN et N₂:CN.

I.10.2. Conditions initiales et conditions aux limites

Introduisons la variable τ caractérisant le retard entre le tir du laser sonde et le tir du laser de photolyse. La variable τ correspond à un intervalle allant de 0 à 500 μs . La répartition initiale des radicaux CN, notée $n(r,0)$, est supposée suivre une distribution gaussienne, choix dicté par la distribution gaussienne de l'intensité du faisceau laser de photolyse. L'expression $n(r,0)$ est donnée par l'équation suivante :

$$n(r,0) = n_0 \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{r}{\sigma_L} \right)^2 \right] \quad (\text{I.10-3})$$

où n_0 est la densité initiale des radicaux CN générés dans l'écoulement du gaz porteur (voir **chapitre 1**) et σ_L est la largeur à mi-hauteur de la fonction gaussienne $n(r,0)$. En supposant que ϕ_2

est la largeur à mi-hauteur de la fonction $n(r,0)$, l'expression caractérisant σ_L est donnée par l'équation suivante (modèle des sphères dures) :

$$\sigma_L = \frac{\phi_2}{2\sqrt{2\ln 2}} \quad (I.10-4)$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

1. On considère qu'à chaque retard τ , la densité des radicaux CN est maximum sur l'axe radial. Donc en $r=0$, on a :

$$\frac{\partial n(0, \tau)}{\partial r} = 0 \quad (I.10-5)$$

2. On considère que la densité des radicaux CN diffusés est nulle sur les parois internes du réacteur cylindrique :

$$n(R_c, \tau) = 0 \quad (I.10-6)$$

On effectue un bilan en utilisant le théorème des accroissements finis et en raisonnant, pendant la durée $d\tau$, sur un volume élémentaire compris entre les cylindres de rayon r et $r+dr$. L'expression du volume élémentaire dV considéré est donnée par l'équation suivante :

$$dV = 2\pi r l_{cdr} dr \quad (I.10-7)$$

où l_{cdr} est la longueur respective des cylindres.

La variation de la densité des radicaux CN contenues dans le volume dV , pendant la durée $d\tau$, se détermine en utilisant l'équation de continuité. Son expression, notée δn , s'écrit de la manière suivante :

$$\delta n = 2\pi r l_{cdr} dr [n(r, \tau + d\tau) - n(r, \tau)] \quad (I.10-8)$$

$$\text{soit, } \delta n = 2\pi r l_{cdr} \frac{\partial n(r, \tau)}{\partial \tau} dr d\tau \quad (I.10-9)$$

Cette variation s'écrit par ailleurs en fonction de la densité de flux particulaire entrant $j_n(r, \tau)$ et de la densité de flux particulaire sortant $j_n(r+dr, \tau)$. L'équation du mouvement selon l'axe radial, pendant la durée $d\tau$, s'écrit de la manière suivante :

$$\delta n = [j_n(r, \tau) 2\pi r l_{cdr} - j_n(r+dr, \tau) 2\pi (r+dr) l_{cdr}] d\tau - 2\pi r l_{cdr} dr p_N d\tau \quad (I.10-10)$$

$$\text{soit, } \delta n = -2\pi l_{cdr} \frac{\partial}{\partial r} (r j_n(r, \tau)) dr d\tau - p_N \quad (\text{I.10-11})$$

où p_N est un terme caractérisant la disparition des radicaux CN par réaction chimique avec un deuxième réactant.

L'évolution temporelle de la densité des radicaux CN diffusés contenue dans un volume élémentaire $2\pi r l_{cdr} dr$ se calcule en combinant les équations I.10-9 et I.10-11. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial n(r, \tau)}{\partial \tau} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_n(r, \tau)) \quad (\text{I.10-12})$$

En utilisant la loi de Fick, la densité de flux particulière $j_n(r, \tau)$ suit la relation écrite ci-après et s'exprime en nombre de particules traversant l'unité d'aire par unité de temps :

$$j_n(r, \tau) = D_m \frac{\partial n(r, \tau)}{\partial r} \quad (\text{I.10-13})$$

En injectant l'équation I.10-13 dans l'équation I.10-12, l'expression caractérisant l'évolution temporelle de la densité des radicaux CN diffusés contenue dans un volume élémentaire $2\pi r l_{cdr} dr$ est donnée par les équations suivantes :

$$\frac{\partial n(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_m r \frac{\partial n(r, \tau)}{\partial r} \right] - p_N \quad (\text{I.10-14})$$

$$\text{soit, } \frac{\partial n(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{D_m}{r} \left[\frac{\partial n(r, \tau)}{\partial r} + r \frac{\partial^2 n(r, \tau)}{\partial r^2} \right] - p_N \quad (\text{I.10-15})$$

Au final, l'expression utilisée pour modéliser la distribution des radicaux CN diffusés à travers les tubes coaxiaux s'écrit de la manière suivante [13] :

$$\frac{\partial n(r, \tau)}{\partial \tau} = \begin{cases} \frac{D_m}{r} \left[\frac{\partial n(r, \tau)}{\partial r} + r \frac{\partial^2 n(r, \tau)}{\partial r^2} \right] - \underbrace{kn_{réact}n(r, \tau)}_{p_N} & \text{si } r > 0 \\ D_m \frac{\partial^2 n(r, \tau)}{\partial r^2} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{I.10-16})$$

où k est la constante de réaction et $n_{réact}$ est la densité initiale du deuxième réactant.

I.10.3. Diagnostic des résultats de diffusion particulaire

La **Figure 10** synthétise les résultats de la répartition du flux de migration des radicaux CN par diffusion. Les calculs ont été effectués pour trois températures T fixées à 600, 1200 et 2000 K, deux diamètres ϕ_2 fixés à 4 et 8 mm et un retard τ allant de 0 à 350 μs .

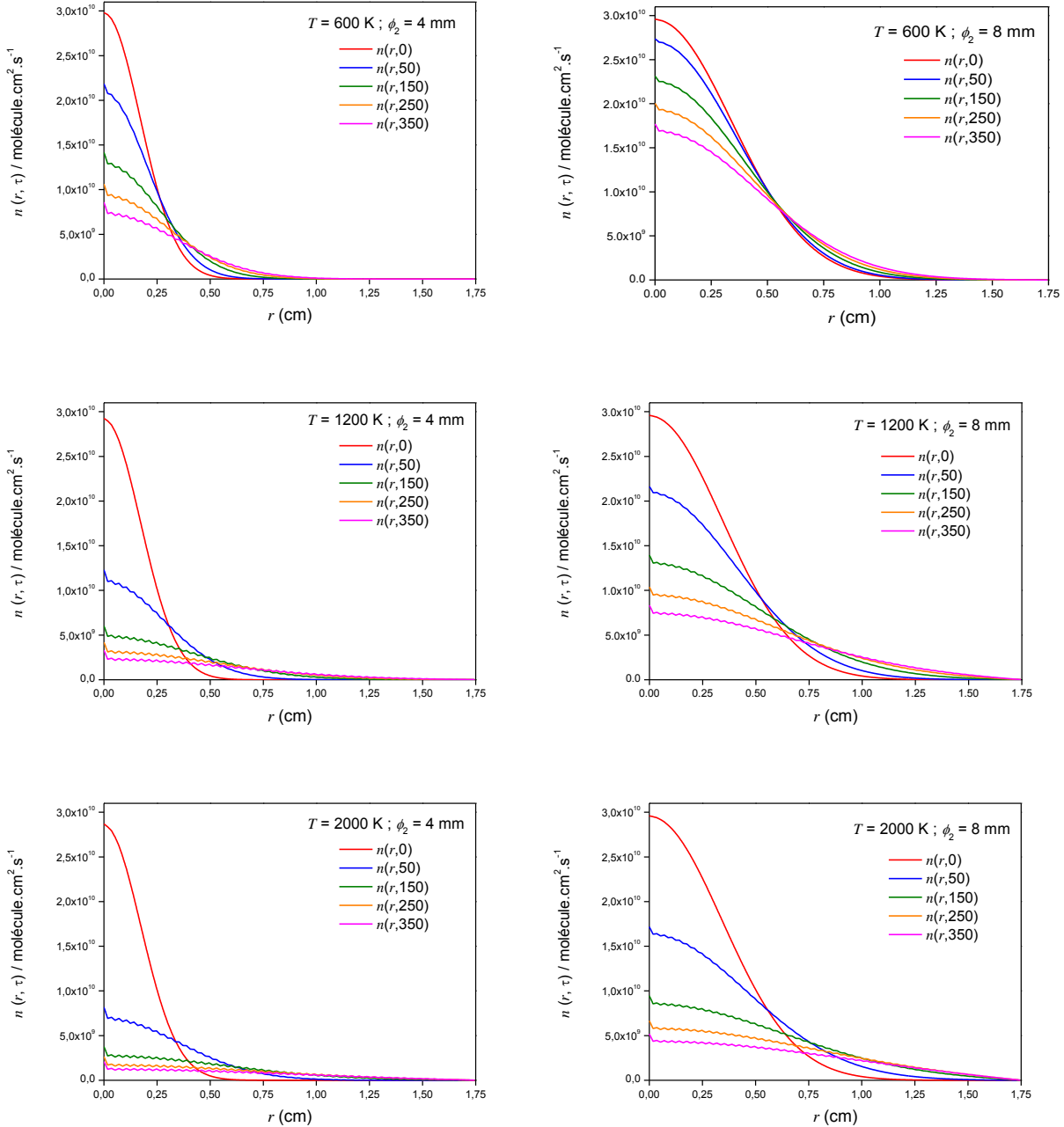


Figure 10 : Evolutions radiales $n(r, \tau)$ de la répartition du flux de migration des radicaux CN sous la forme d'un demi profil gaussien pour trois températures T fixées à 600, 1200 et 2000 K, pour deux diamètres ϕ_2 fixés à 4 et 8 mm et pour un retard τ compris entre 0 et 350 μs . Ces résultats ont été obtenus pour un mélange Ar:CN caractérisé par les valeurs suivantes de coefficient de diffusion, densité et constante de réaction : $D_m=132, 500$ et $985 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $n_0=3,05.10^{10} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $n_{réact}=1.10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $k=2.10^{-9} \text{ cm}^3.\text{molécules.s}^{-1}$.

Ces résultats ont été obtenus pour un mélange Ar:CN caractérisé par les valeurs suivantes de coefficient de diffusion, densités et constante de réaction : $D_m=132, 500$ et $985 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, $n_0=3,05.10^{10} \text{ molécules.cm}^{-3}$, $n_{réact}=1.10^{13} \text{ molécules.cm}^{-3}$ et $k=2.10^{-9} \text{ cm}^3.\text{molécules.s}^{-1}$. Cette figure révèle que les courbes $n(r,\tau)$ diminuent au cours du retard τ plus rapidement à ϕ_2 . Plus le diamètre du laser de photolyse est grand, moins la diffusion radiale du radical CN est marquée. A $150 \mu\text{s}$ et à $\phi_2=8 \text{ mm}$, les valeurs du maximum de la courbe $n(r,\tau)$ correspondantes sont les suivantes : $2,31.10^{10} \text{ molécules.cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 600 K et $1,39.10^{10} \text{ molécules.cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 1200 K . La modélisation prédit donc une décroissance de la courbe $n(r,\tau)$ plus rapide lorsque la température augmente, quelle que soit la valeur du diamètre de la colonne de radicaux. A $\phi_2=8 \text{ mm}$ et sur un retard τ allant de 0 à $150 \mu\text{s}$, la courbe $n(r,\tau)$ diminue d'environ 25% à 600 K et 50% à 1200 K . Cette tendance indique que les effets de la diffusion des radicaux CN sont importants dans nos conditions. Cependant, les pertes du radical CN liées à la diffusion ne dépendent pas de la concentration initiale de l'autre réactif en excès contrairement aux pertes dues à la réaction chimique. On peut ainsi s'en affranchir en représentant le taux de disparition du radical CN en fonction de la densité initiale de l'autre réactif (voir chapitre 3). Le terme lié à la diffusion correspond alors à l'ordonnée à l'origine (voir **Figure 11**).

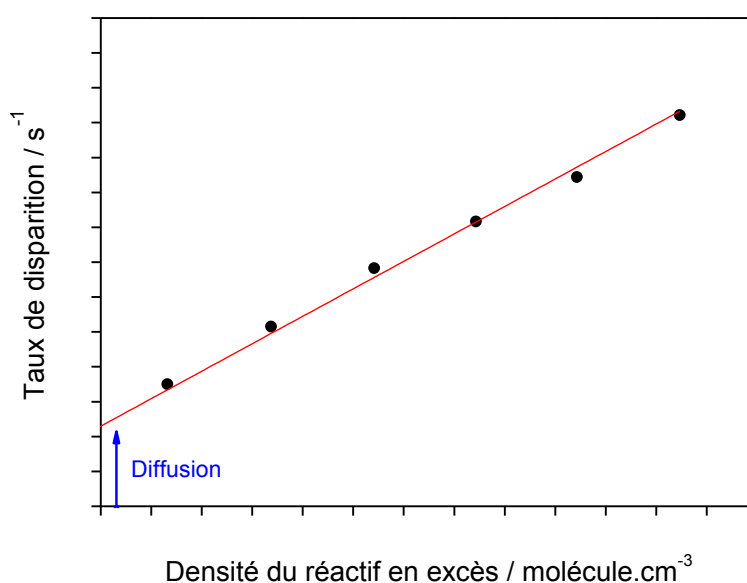


Figure 11 : Evolution générale de la densité du réactif en excès en fonction du taux de disparition des radicaux CN à une température donnée.

II. Modélisation numérique

La partie II est dédiée aux modélisations numériques du gaz chaud (argon) éjecté du barreau de graphite à une vitesse supersonique dans le réacteur chimique puis freiné par la grille. Ces travaux ont été menés par des collaborateurs du Department of Aerospace Engineering et du Department of Inorganic and Physical Chemistry de l'IISc. Cette partie débute par une présentation succincte du logiciel commercial FLUENT qui a été utilisé pour réaliser l'étude, et se termine par un bilan des résultats obtenus.

II.1. Présentation du code de calcul FLUENT

Le logiciel FLUENT est un code de calcul tridimensionnel édité par la société ANSYS et employé pour la prédiction d'écoulements de fluides compressibles ou incompressibles, impliquant des phénomènes physiques complexes tels que la turbulence, le transfert thermique, les réactions chimiques et les écoulements multiphasiques. La résolution du système général d'équations différentielles de Navier-Stokes gouvernant ces écoulements est faite par le biais des méthodes des volumes finis et en imposant un débit massique d'argon constant. FLUENT est constitué, comme tout logiciel qui résout des problèmes de la mécanique des fluides (Computational Fluid Dynamics - CFD), d'un ensemble de programmes pré-processeur, solveur et post-processeur. Un travail amont à l'aide d'un logiciel de maillage appelé communément mailleur vient s'ajouter au logiciel FLUENT. Dans le cadre de cette étude, le mailleur utilisé est Gambit développé également par la société ANSYS.

II.1.1. Mailleur Gambit

La réalisation des simulations numériques commence par la construction de la géométrie du domaine de calcul puis par sa subdivision en petits volumes de contrôle appelés mailles. La génération du maillage (mesh) correspondant à l'ensemble des volumes élémentaires créés est l'une des étapes importantes dans l'analyse CFD. En effet, le type de maillage choisi et son affinement influencent la précision du calcul et le temps de calcul. Gambit propose différents types de maillage adapté selon la complexité de la géométrie (voir **Figure 12**). Un maillage hybride a été généré sur la géométrie d'étude par un mélange de mailles quadrilatérales et triangulaires en deux dimensions. Ce type de maillage assure une bonne qualité de maillage dans le cas de géométrie complexe et permet de faire un compromis entre le nombre de mailles et les risques d'erreurs numériques.

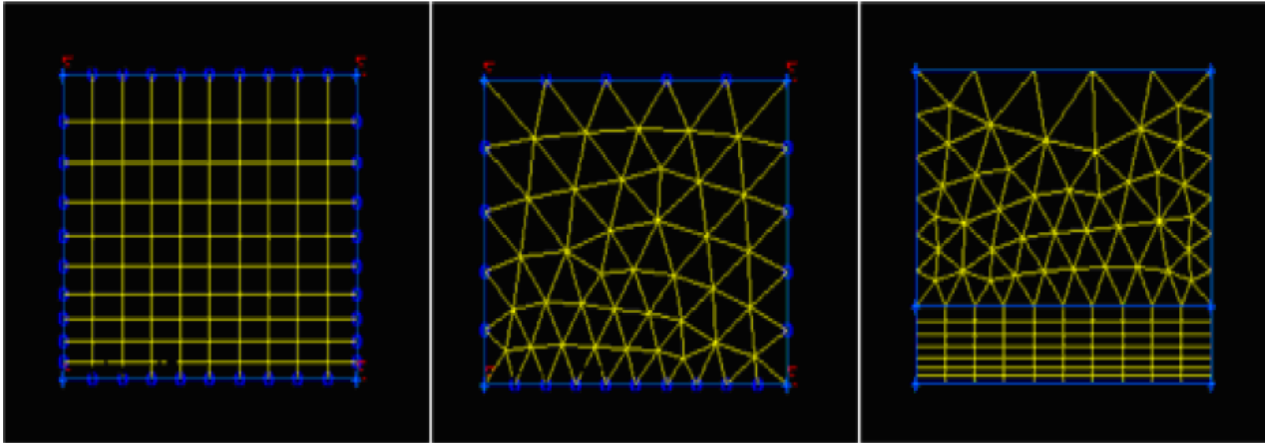


Figure 12 : Représentation de trois types de maillage en deux dimensions proposés dans Gambit. L'encadré à gauche correspond à un maillage structuré composé de mailles quadrilatérales, l'encadré central correspond à un maillage non structuré composé de mailles triangulaires et l'encadré à droite correspond à un maillage hybride formé d'un mélange de mailles quadrilatérales au niveau des parois et de mailles triangulaires dans la zone restante du domaine de calcul.

Les mailles de petites tailles offrent une bonne qualité de résolution dans les régions à fort gradient et un bon lissage dans les zones de transition entre les parties à maillage fin et les parties à maillage grossier. Gambit donne la possibilité de spécifier le type de matériau (fluide ou solide) et de définir des conditions aux limites. Le maillage créé est importé vers le code de calcul FLUENT depuis un fichier CAO (création de géométrie).

II.1.2. Méthode des volumes finis et schéma de discrétisation

La méthode des volumes finis utilisée par le code FLUENT consiste à discrétiser la géométrie de l'écoulement en une multitude de volumes de contrôle puis d'effectuer sur ces volumes des bilans de masse, d'énergie, de quantité de mouvement,... La formulation de cette méthode fait apparaître des intégrations de volumes et les valeurs des variables sont considérées homogènes dans chaque volume. Cette méthode présente l'avantage d'obéir à l'approximation des lois de conservation (le flux sortant d'un volume entre dans les volumes voisins sans être modifié) et de simuler des écoulements dans des géométries complexes à partir de différents types de maillages plus ou moins fins. Pour des fluides incompressibles, les calculs se font en pression relative. Des interpolations sont effectuées pour déterminer les flux au niveau des interfaces à partir de la valeur des variables dans ces volumes. FLUENT propose différents types de schéma d'interpolation dont certains sont mentionnés ci-après :

- Le *First-Order Upwind Scheme* rend la convergence facile.
- Le *Power Law Scheme* donne des résultats précis pour des nombres Re inférieurs à 5.
- Le *Second-Order Upwind Scheme* s'utilise avec un maillage en 3D ou pour un écoulement qui n'est pas aligné avec maillage.
- Le *Quadratic Upwind Interpolation* (QUICK) s'applique avec un maillage hybride et pour des écoulements rotationnels ou tourbillonnaires.

II.1.3. Formulation du solveur

FLUENT fournit trois différentes formulations de solveur qui sont décrites ci-dessous :

- Les solveurs couplés (Coupled solvers) sont recommandés dans le cas d'une forte interdépendance entre la densité, l'énergie, les moments et/ou les espèces (e.g. les écoulements compressibles à haute vitesse ou les écoulements réactifs). Ils sont couplés de manière implicite (Coupled-Implicit) ou explicite (Coupled-Explicit).
 - Le solveur Coupled-Implicit est deux fois plus rapide que le solveur Coupled-Explicit par contre il nécessite environ deux fois plus de mémoire par rapport aux autres solveurs.
 - Le solveur Coupled-Explicit est réservé pour des écoulements instationnaires (e.g. suivi d'une onde de choc).
- Les solveurs isolés (Segregated Solver) sont implicites et sont les plus appropriés pour des écoulements incompressibles. Ils nécessitent moins de mémoire par rapport aux cas précédents et l'approche Segregated offre la flexibilité dans le traitement de la solution.

II.2. Résolution numérique

II.2.1. Géométrie d'étude et conditions aux limites

La **Figure 13** présente une vue schématique en coupe de la géométrie d'étude colorée en blanc qui respecte les dimensions réelles du dispositif expérimental. Le domaine de calcul inclue une portion du HES ainsi qu'un tube (le réacteur) de diamètre égal à 35 mm et de longueur égale à 320 mm. La modélisation de l'écoulement au sein du HES a pour rôle de fixer les paramètres physiques en entrée de réacteur. Le diamètre de l'orifice du HES qui éjecte le gaz est de 4 mm. Pour faciliter la résolution numérique, le graphite est considéré comme un matériau non poreux. Le tube contient une grille en tungstène, estimée à 70% de transparence et située à 105,5 mm en aval de l'orifice de sortie du HES. Un cylindre positionné coaxialement au tube et à 62 mm en aval de la grille simule le système de détection.

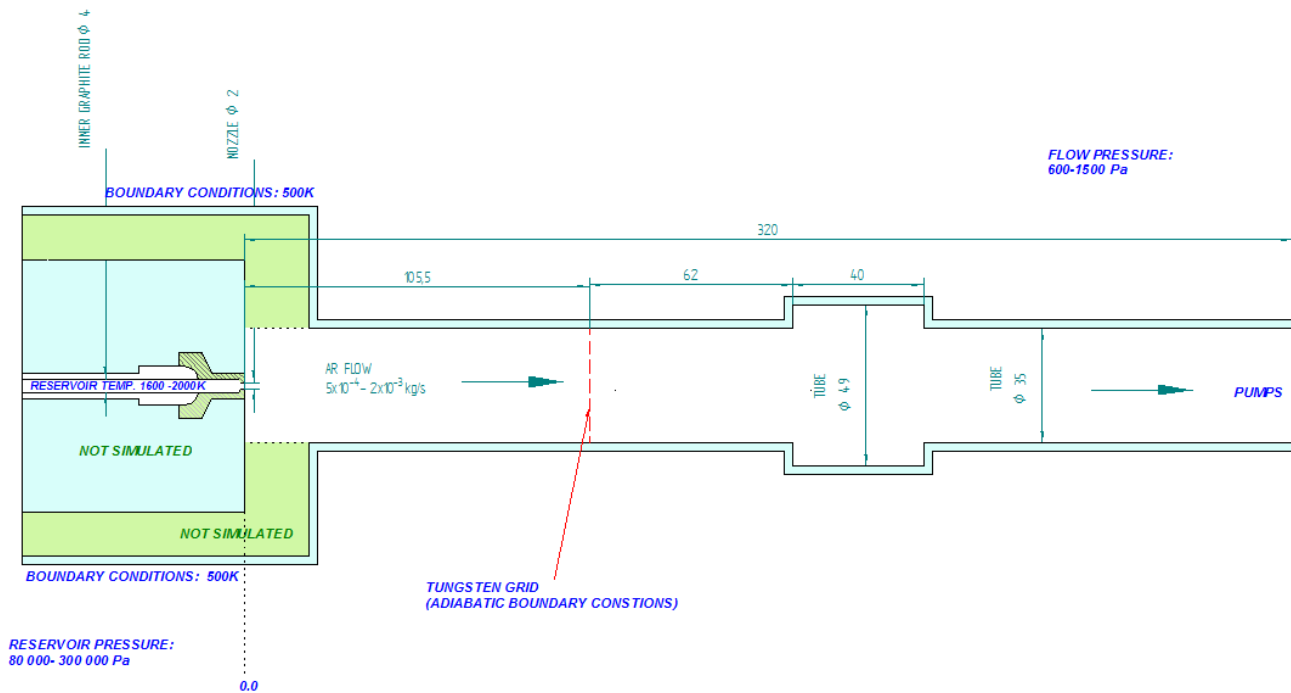


Figure 13 : Vue schématique en coupe de la géométrie d'étude.

Quatre conditions aux limites caractérisant le problème ont été imposées. La géométrie du HES est affectée par des conditions de pression d'entrée (pressure-inlet) et de température d'entrée (temperature-inlet). La géométrie du tube est affectée par des conditions de pression de sortie (pressure-outlet). Des conditions de parois solides (solid-wall) ont été fixées sur les frontières du domaine de calcul dans lesquelles les conditions de vitesse sont nulles. La température des parois a été estimée à 500 K.

II.2.2. Paramètres de l'écoulement

Le **Tableau 6** rassemble les paramètres de l'écoulement. Les caractéristiques thermophysiques de l'argon ont été chargées à partir de la bibliothèque de données de FLUENT. L'écoulement étudié est considéré continuellement approvisionné en gaz et le débit massique reste constant (régime stationnaire).

Paramètre	Valeur
Débit volumique standard Q_v	15,8 slm
Débit massique Q_m	$4,7 \cdot 10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$
Pression d'entrée P_e	83500 Pa (835 mbar)
Pression de sortie P_s	480 Pa (4,8 mbar)
Température d'entrée T_e	1800 K

Tableau 6 : Paramètres de l'écoulement.

II.3. Diagnostic des résultats de modélisation numérique

Les **Figures 14** et **15** présentent des cartographies caractérisant les champs de température et de vitesse de l'écoulement d'argon porté à 1800 K qui quitte l'orifice séparant le HES en surpression (835 mbar) et le réacteur chimique en dépression (4,8 mbar). Ces résultats de modélisation numérique ont été obtenus en l'absence de la grille.

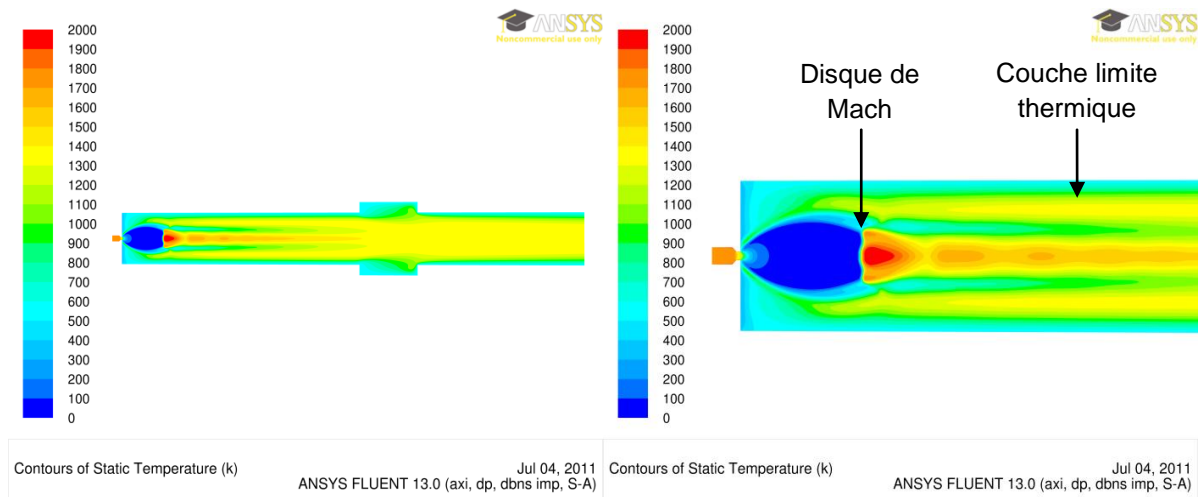


Figure 14 : Cartographies du champ de température de l'écoulement d'argon initialement porté à 1800 K dans le réacteur en l'absence de la grille. La cartographie de droite est un agrandissement.

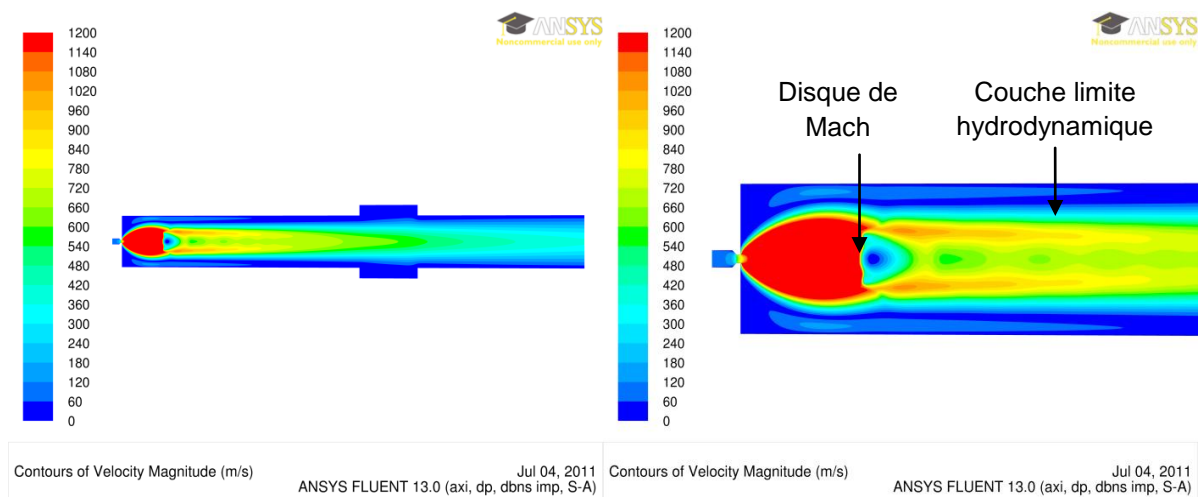


Figure 15 : Cartographies du champ de vitesse de l'écoulement d'argon initialement porté à 1800 K dans le réacteur en l'absence de la grille. La cartographie de droite est un agrandissement.

Ces cartographies confirment la formation attendue d'un jet¹ libre horizontal et axisymétrique en sortie de l'injecteur qui équipe le barreau de graphite. Comme le montre la **Figure 15**, la vitesse initiale de l'argon est faible (60 m.s^{-1}) et le régime est donc subsonique puisque le nombre de Mach calculé est bien inférieur à un. L'orifice circulaire du HES est un étranglement de la section de passage des gaz qui joue le rôle d'un col sonique. En amont du col, où le régime est subsonique, cet étranglement provoque une augmentation de la vitesse de l'écoulement. Au niveau du col, les simulations montrent que la vitesse atteint une valeur critique égale à la vitesse du son. Le col est alors qualifié de sonique et le nombre de Mach est égal à un. A la sortie du col, le gaz voit sa section de passage brutalement augmentée, ce qui provoque sa brutale accélération bien au-delà de la vitesse du son, le nombre de Mach atteint alors des valeurs très supérieures à un et l'écoulement est qualifié de supersonique. De telles conditions critiques ne sont atteintes au col que pour des rapports entre pression amont (barreau de graphite) et aval (réacteur chimique) (Nozzle Pressure Ratio ou NPR) supérieurs à une valeur proche de deux. En deçà de cette valeur, les conditions critiques ne sont pas atteintes au col et le gaz est décéléré en aval du col. Dans le cas de la présente simulation, le NPR est d'environ 174. Le régime de sortie est donc largement supersonique. Comme nous l'avons vu il est nécessaire d'alimenter le réacteur chimique avec un débit massique élevé (équivalent à un débit volumique standard de l'ordre de 15 slm) pour protéger la partie centrale de l'écoulement de l'intrusion des couches limites thermiques. C'est ce débit massique qui impose une pression amont importante et qui génère *in fine* la détente supersonique caractéristique visualisée sur les cartographies.

Comme on peut le voir très nettement sur les **Figures 14 et 15**, en aval du col la détente de l'argon s'accompagne d'une chute brutale de sa température et de sa pression pour atteindre quelques dizaines de kelvins et, sous son inertie, une pression plus basse que celle du réacteur chimique (sous l'effet de la détente, les lignes de courant s'incurvent vers l'extérieur, la pression du gaz devient plus faible que la pression du gaz résiduel qui l'entoure), alors que la vitesse grimpe jusqu'à une valeur limite de l'ordre de 1200 m.s^{-1} . Le gaz résiduel génère des ondes de compression qui s'accumulent pour former une onde de choc oblique. Cette dernière recomprime le gaz et le défléchit vers l'axe du jet. Les ondes de choc obliques convergent vers l'axe du jet jusqu'à se croiser pour former une intersection de Mach et pour ensuite diverger en deux nouvelles ondes de choc obliques. Une onde de choc droite, encore appelée disque de Mach, marque la fin de la première zone de détente adiabatique du gaz.

¹ Par définition, un jet est un écoulement généré par une différence de pression de part et d'autre d'un orifice circulaire ou d'une fente à lèvres parallèles qui lui procure une vitesse d'éjection. Le jet est dit libre lorsqu'il se développe librement dans un milieu environnant. Le régime des jets est généralement déterminé en fonction du rapport NPR caractérisé par le rapport de la pression statique en section de sortie du jet sur la pression résiduelle du milieu [4,16]. Le jet est dit sur-détendu lorsque le rapport NPR est inférieur à un, dans le cas contraire le jet est qualifié de sous-détendu.

Les ondes de choc sont à l'origine d'importants changements thermodynamiques (fort gradient de pression et de température) et cinétiques sur une longueur qui n'excède pas quelques libres parcours moyens [14,15]. La région entourée de chaque côté d'un camaïeu bleu d'ondes de chocs obliques et du disque de Mach est appelée la zone de silence ou bouteille de Mach. Dans notre cas, le nombre de Mach augmente jusqu'à 12 juste en amont du disque de Mach. La position et le diamètre du disque de Mach varient en fonction du NPR et donc en fonction de la pression de rejet. En effet, plus cette pression est basse et plus le disque de Mach s'éloigne de l'orifice et augmente en intensité et en diamètre [4,16]. La zone de silence est souvent très courte et composée de zones d'uniformité très réduite. De plus, du fait de la faible densité, les collisions sont peu fréquentes. Autant d'inconvénients pour la mesure de cinétique chimique de réactions lentes. Certaines réactions ion-molécules ont cependant pu être mesurées dans la zone de silence d'un jet libre en raison de leur rapidité largement supérieure à celle des réactions neutres-neutres [17-19]. La technique du jet libre reste très appréciable pour des études de spectroscopie haute résolution à température extrêmement basse (quelques kelvins) qui simplifie l'analyse des spectres de molécules complexes et permet la formation de complexes moléculaires très faiblement liés [20].

Le disque de Mach recomprime l'écoulement pour adapter la pression de l'argon à la pression du gaz résiduel. L'écoulement adopte de ce fait une structure diamantée correspondant à une succession d'ondes de choc appelées cellules hydrodynamiques, avant de retrouver une relative uniformité sous l'action de couches limites turbulentes. Une dizaine de cellules hydrodynamiques sont clairement visibles sur les **Figures 14** et **15**. Le gaz subit une montée en pression et en température et sa vitesse décroît chaque fois qu'il franchit l'une des ondes de choc obliques qui enveloppent les cellules hydrodynamiques. En définitive, l'écoulement qui se propage jusqu'au système de détection est perturbé par une multitude gradients divers (température, pression, vitesse), ce qui interdit les mesures de cinétique chimique à haute température.

L'idée initiale de ce projet était de suivre la cinétique en aval du disque de Mach, où l'énergie cinétique du gaz a brutalement diminué sous l'effet du choc et où le gaz retrouve sensiblement la température élevée qu'il avait dans le barreau de graphite (conservation de l'énergie). Les simulations ont cependant montré l'existence de ce train de cellules hydrodynamiques qui émanent du caractère supersonique de l'écoulement et qui rendent impossible une mesure cinétique fiable. Il a donc fallu imaginer un moyen de rendre l'écoulement subsonique pour empêcher la formation de ces ondes de choc. Comme le montrent les simulations des **Figures 16** et **17**, l'insertion d'une grille dans le tube freine l'écoulement de manière radicale et sa température augmente corrélativement, toujours suivant le principe de conservation de l'énergie.

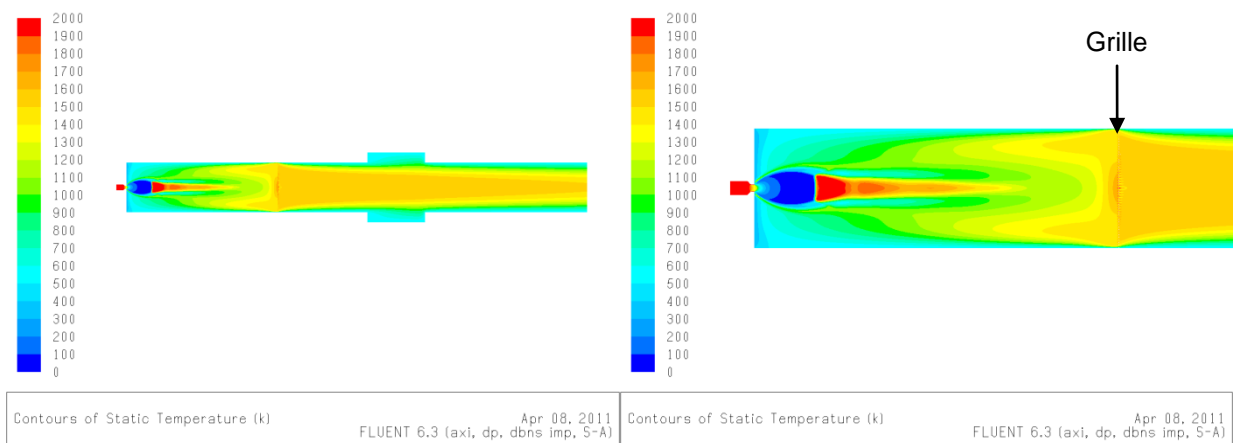


Figure 16 : Cartographies du champ de température de l'écoulement d'argon initialement porté à 2000 K dans le réacteur en présence de la grille et du système de détection. La cartographie de droite est un agrandissement.

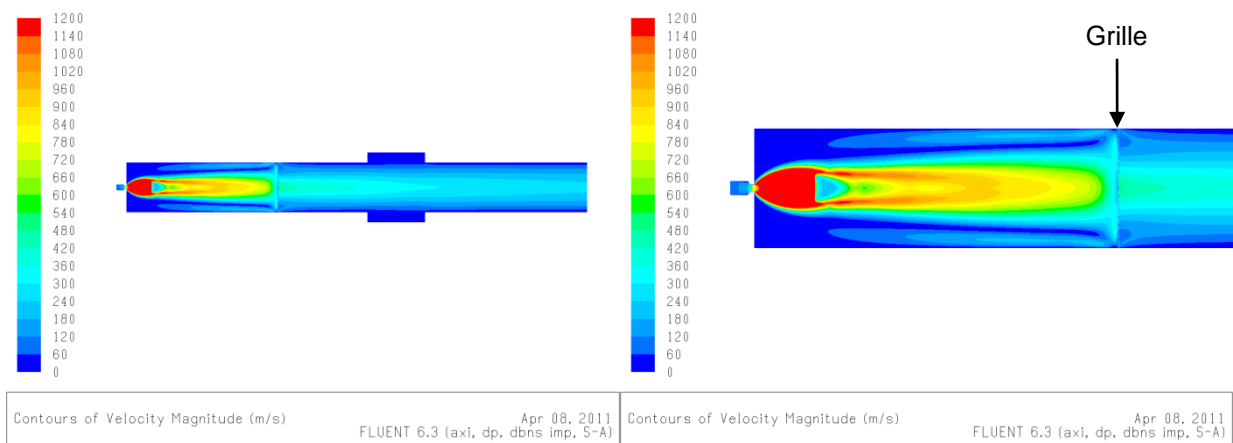


Figure 17 : Cartographies du champ de vitesse de l'écoulement d'argon initialement porté à 2000 K dans le réacteur en présence de la grille et du système de détection. La cartographie de droite est un agrandissement.

Les cartographies montrent une remarquable uniformité des paramètres thermodynamiques de l'écoulement en aval de la grille qui rend possible les mesures de cinétiques. Par ailleurs ces simulations confirment que pour des débits massiques relativement élevés, l'épaisseur des couches limites (en bleu/vert sur la **Figure 17**) reste réduite au niveau du système de détection.

La simulation numérique fait ressortir plusieurs résultats :

- Le régime de l'écoulement de l'argon ne s'établit pas dans le réacteur. La comparaison avec les résultats analytiques peut s'effectuer en aval de la grille où l'on retrouve une certaine homogénéité. La **Figure 16** prédit une température de l'écoulement de l'ordre de 1300 K en cette région. Cela correspond à une longueur L_{hy} de 16 cm et une longueur L_{th} de 13 cm. Les **Figures 16** et **17** montrent clairement que les longueurs d'établissement simulées numériquement sont supérieures aux valeurs analytiques. En effet, les couches limites mécaniques et thermiques ne se rejoignent pas dans la zone de simulation qui s'étend axialement à 214,5 mm par rapport à la position de la grille. L'origine de la différence dans les résultats est probablement à rechercher dans la différence des conditions initiales locales (pression, température) de l'approche analytique et des simulations numériques.
- En présence d'une grille les mesures de cinétique chimique ne sont plus perturbées par les forts gradients générés par des couches limites et des cellules hydrodynamiques.
- L'utilisation d'une grille permet de freiner drastiquement l'écoulement qui retrouve en grande partie sa température initiale.

III. Bibliographie

1. W. .M. Kays, M.E. Crawford. *Convective Heat Mass Transfer* (1993).
2. R.K. Shah, A.L. London. *Laminar Flow Forced Convection in Ducts* (1978).
3. Hirschfelder, Curtiss, Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons (1967).
4. HDR de R. Georges. *Spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier en écoulements de gaz raréfiés*. Université de Rennes 1 (2005).
5. P. Chassaing. *Mécanique des fluides*, Cépaduès (2000).
6. F. Kreith, M. S. Bohn, R. M. Manglik. *Principles of heat transfer*. SI Edition (2010).
7. H. L. Langhaar. *J. Appl. Mech.* 9, 55-58 (1942).
8. A. Bejan. *Convection Heat Transfer*, 2nd ed., Wiley, New York (1995).
9. A. Bejan, A. D. Kraus. *Heat Transfer Handbook*, Wiley, New York (2003).
10. I. W. M. Smith. *Low Temperatures and Cold Molecules*, Imperial College Press (2008).
11. H. J. M. Hanley et J. F. Ely. *J. Phys. Chem.* 2, 735-755 (1973).
12. J. P. Pérez. *Thermodynamique, fondements et applications*. Dunod (1997).
13. C. J. Howard. *J. Phys. Chem.* 83, 3-9 (1979).
14. H. Alsmeyer. *J. Mech. Fluids.* 74, 497-513 (1976).
15. M. Linzer et D. F. Hornig. *J. Phys of Fluids.* 6, 1661-1668 (1963).
16. Thèse de J. Dubois. *Etude expérimentale de jets libres, compressibles ou en présence d'un obstacle*. Aix Marseille Université (2011).
17. M. Hawley, T.L. Mazely et al. *J. Mass Spectr. Ion Proc.* 97, 55-86 (1990).
18. M.A. Smith et M. Hawley. *J. Mass Spectr.* 149, 199-206 (1995).
19. L.K. Randeniya et M.A. Smith. *J Chem. Phys.* 94, 351-356 (1991).
20. A. Benidar, R. Georges et al. *J. Mol. Spectrosc.* 199, 92-99 (2000).
21. E. Lassne et W. D. Schubert. *Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*. Academic/Plenum (1999).

Chapitre 3 : Cinétique chimique à haute température

Ce chapitre expose le travail expérimental en cinétique chimique de réactions à haute température réalisé au moyen du nouveau dispositif expérimental du laboratoire couplé à la technique PLP-LIF. J'ai exploré la cinétique de réactions impliquant le radical CN et une série d'hydrocarbures aliphatiques saturés et insaturés sur une gamme de température allant de 300 à 1200 K : le propane C_3H_8 , le propène C_3H_6 , le propadiène C_3H_4 , le 1,3-butadiène $1,3-C_4H_6$ et le 1-butyne $1-C_4H_6$. Cette étude a été également étendue à l'ammoniac NH_3 . La réactivité à haute température des espèces sélectionnées n'est pas ou peu connue ainsi que l'atteste la base de données du NIST (National Institute of Standards and Technology) [1]. CN est un radical à triple liaison dont la structure simple et l'importance dans différents domaines tels que l'astrochimie et la combustion a suscité de nombreuses investigations depuis le début des théories sur la spectroscopie [2-11]. Les premières analyses du système violet de CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$) ont été réalisées par Kratzer [12] et Jevons [13] au début du 20^{ème} siècle. De plus, CN est considéré comme une espèce prédominante dans les cycles catalytiques des oxydes d'azote NO_x liés à la combustion de fuels fossiles et de la biomasse, et responsables d'une production nette d'ozone [14]. En effet, la réaction du diazote atmosphérique avec le radical CH ou la combustion de l'azote présent dans les fuels génèrent la molécule HCN. Cette dernière peut directement réagir avec le radical OH pour former le radical CN ou partiellement se dégrader en monoxyde d'azote NO au travers d'une série de réactions. L'arrachement de l'atome d'azote sur la molécule NO par un atome de carbone conduit finalement à la formation du radical CN.

L'objectif est d'étudier le comportement de ces réactions, qui se déroulent dans un milieu basse pression, en fonction de la température et d'établir des expressions de constante de vitesse globale de réaction sous une forme de type Arrhénius ou Arrhénius modifiée. La première partie introduit des notions de cinétique chimique employées pour d'une part traiter nos résultats et d'autre part pour interpréter les données publiées dans la littérature. La deuxième partie est consacrée au protocole d'extraction de nos résultats et à l'estimation des incertitudes expérimentales. Le bilan de cette étude s'effectue en troisième partie.

I. Théorie de cinétique en phase gazeuse

I.1. Constante de vitesse d'une réaction élémentaire

Dans un réacteur à écoulement permanent, la densité totale n_{tot} des réactants est calculée à partir de la mesure de la pression P du réacteur et de la température T extraite d'un spectre LIF du radical CN (voir paragraphe III) :

$$n_{tot} = \frac{P}{k_B T} \quad (I.1-1)$$

La connaissance de la densité totale et des débits volumiques du gaz porteur $Q_v(M)$ et des gaz réactants ($Q_v(A)$ et $Q_v(B)$) est nécessaire pour calculer la densité des réactants ($n(A)$ et $n(B)$) introduits dans l'écoulement.

Par exemple, la densité de l'espèce A suit la formule analytique suivante :

$$n(A) = n_{tot} \frac{Q_v(A)}{Q_{v,tot}} = n_{tot} \frac{Q_v(A)}{Q_v(M) + Q_v(A) + Q_v(B)} \quad (I.1-2)$$

où $Q_{v,tot}$ est le débit volumique total.

Dans la suite du paragraphe, les valeurs de densité des gaz sont ramenées à des valeurs de concentrations d'espèces.

Considérons le cas d'une réaction bimoléculaire en proportions stœchiométriques de type :



où A une espèce neutre réactante stable de concentration $[A]$ connue, B est une espèce labile de nature radicalaire et M une espèce spectatrice correspondant au gaz porteur de concentration connue. Selon notre approche expérimentale, les mesures effectuées par LIF sont relatives. Cette réaction gazeuse élémentaire d'ordre deux est régie par une constante de vitesse globale k_{2nd} .

La variation en fonction du temps t de la concentration du radical $[B]_t$ suit la loi de vitesse suivante :

$$-\frac{d[B]_t}{dt} = k_{2nd}[A][B]_t \quad (I.1-4)$$

où $-\frac{d[B]_t}{dt}$ caractérise la vitesse de consommation du radical exprimée en $\text{molécule.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

En opérant dans les conditions où l'espèce A est en très grande quantité devant celle du radical B , la concentration initiale de l'espèce A peut être considérée constante au cours de la réaction et l'équation I.1-4 peut donc se simplifier de la manière suivante :

$$-\frac{d[B]_t}{dt} = k_{1st}[B]_t \quad (I.1-5)$$

$$\text{avec } k_{1st} = k_{2nd}[A] \quad (I.1-6)$$

où k_{1st} est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre exprimée en s^{-1} .

La technique PLP-LIF impose la prise en compte de la diffusion des radicaux CN hors du volume d'observation [15]. A ceci, il faut ajouter les réactions en cascade du radical CN avec le gaz précurseur ICN et avec les impuretés provenant essentiellement du gaz porteur. L'ensemble de ces pertes (diffusion et réactions avec des espèces minoritaires) peut être assimilé à une réaction unimoléculaire unique qui s'écrit sous la forme suivante :



où k_{perte} est la constante de vitesse globale de cette réaction.

Ainsi, le taux de consommation du radical CN obéit à la relation suivante :

$$-\frac{d[B]_t}{dt} = k_{1st}[B]_t + k_{perte}[B]_t \quad (I.1-8)$$

Par factorisation, l'équation I.1-8 devient :

$$-\frac{d[B]_t}{dt} = k'_{1st}[B]_t \quad (I.1-9)$$

$$\text{avec } k'_{1st} = k_{1st} + k_{perte} \quad (I.1-10)$$

où k'_{1st} est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre exprimée en s^{-1} .

L'association des équations I.1-6 et I.1-10 conduit à la relation suivante :

$$k'_{1st} = k_{2nd}[A] + k_{perte} \quad (I.1-11)$$

Par intégration, l'équation I.1-9 se met sous la forme exponentielle suivante :

$$[B]_t = [B]_0 \exp(-k'_{1st}t) \quad (I.1-12)$$

où $[B]_0$ est la concentration initiale du radical B .

I.2. Influence de la température sur la constante de vitesse

En 1889, Arrhénius a observé expérimentalement un effet de la température sur la constante globale de vitesse k d'une réaction élémentaire selon la loi suivante :

$$k = \theta \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (I.2-1)$$

où θ est le facteur préexponentiel appelé aussi facteur de fréquence car il tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques de l'espèce étudiée, E_a est l'énergie d'activation (quantité nécessaire pour lancer le processus réactionnel) et le rapport E_a/R est la température d'activation. Dans cette expression, on peut dire que les réactions à faible énergie E_a sont les plus rapides et inversement celles qui ont une énergie E_a élevée sont les plus lentes. Le facteur θ possède la même dimension que la constante k et varie aussi avec la température mais très faiblement.

La **Figure 1** présente une coupe de la surface d'énergie potentielle $V(r)$ suivant la coordonnée de réaction, r , d'un processus élémentaire exothermique. L'énergie E_a correspond à une barrière entre les réactifs et les produits ou à un puits duquel les réactifs doivent s'extraire pour former les produits (voir paragraphe II.2).

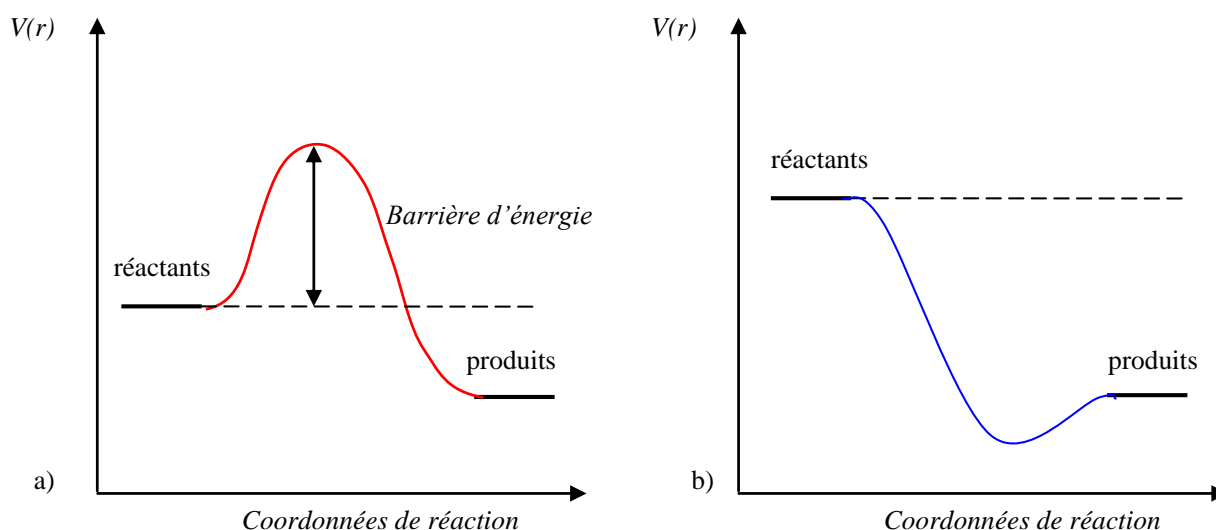


Figure 1 : Représentation schématique de deux réactions chimiques exothermiques avec barrière d'activation (a) et sans barrière d'activation (b) [16]. Le système moléculaire est supposé rester dans un état électronique fondamental au cours de la dissociation, état auquel est associée une énergie potentiel $V(r)$ d'interaction des noyaux (approximation de Born et Oppenheimer¹).

L'équation I.2-1 a été corrigée pour un certain nombre de réactions afin de tenir compte de la variation du facteur préexponentiel avec la température. La loi d'Arrhénius modifiée proposée par Kooij [17] en 1893 suit la relation suivante :

$$k = \theta T^m \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (I.2-2)$$

où m est un facteur de température sans dimension.

Reformulons l'équation I.2-2 sous la forme suivante :

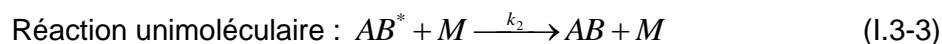
$$\ln k = m \ln T - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln \theta \quad (I.2-3)$$

¹ L'approximation de Born-Oppenheimer propose de découper le mouvement des noyaux et des électrons car la masse du noyau est plus importante que celle d'un électron et la vitesse de déplacement de l'électron est par conséquent plus élevée que celle du noyau. Ceci revient à séparer la rotation-vibration des noyaux et la partie électronique, et à utiliser l'approximation du rotateur rigide pour la rotation et de l'oscillateur harmonique pour la vibration.

Pour mesurer la constante k à différentes température T , il suffit de déduire la valeur du facteur m et des grandeurs E_a et θ en traçant l'équation d'ajustement associée à la courbe $\ln k=f(1/T)$.

I.3. Influence de la pression sur la constante de vitesse

La constante de vitesse de certaines réactions unimoléculaires (dissociation) et termoléculaires (recombinaison) varie avec la pression à une température donnée [18-21]. Expliquons le mécanisme proposé par Lindemann et Hinshelwood qui tient compte de cette dépendance en reprenant les considérations de la réaction d'addition des deux réactifs A et B dilués dans un gaz porteur M décrites dans le paragraphe I.1. Utilisons dans la suite du chapitre le paramètre k pour exprimer la constante k_{2nd} de la réaction d'addition et écrivons le formalisme de cette réaction en fonction de trois réactions successives exposées ci-dessous :



Les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} sont du deuxième ordre alors que la constante de vitesse k_2 est du premier ordre. Elles sont *a priori* dépendantes de la température.

Les équations de vitesse qui régissent la variation de la concentration des espèces AB^* et AB s'écrivent de la manière suivante :

$$\frac{d[AB^*]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[AB^*] - k_2[AB^*][M] \quad (1.3-4)$$

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_2[AB^*][M] \quad (1.3-5)$$

AB^* est très réactive, ce qui nous donne la possibilité d'appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à cette espèce (principe de Bodenstein). Cette astuce repose sur l'hypothèse qu'un centre actif tel que AB^* a une durée de vie suffisamment courte pour qu'il ne puisse pas s'accumuler au cours de la réaction. L'équation 1.3-4 tend alors vers une valeur nulle, ce qui induit

une égalité entre les vitesses de consommation et de formation de l'espèce AB^* . L'expression simplifiée de sa concentration $[AB^*]$ est donnée par l'équation suivante :

$$[AB^*] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[M]} \quad (1.3-6)$$

En injectant l'équation 1.3-6 dans l'équation 1.3-5, la vitesse de formation du produit AB s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{d[AB]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} [A][B] \quad (1.3-7)$$

La constante k peut donc s'exprimer en fonction de la relation suivante :

$$k = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (1.3-8)$$

Deux régimes extrêmes se distinguent dans le comportement de la constante k :

- Le premier est à basse pression où $k_2[M] \ll k_{-1}$ et conduit à la valeur limite suivante :

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [M] = k_0 [M] \quad (1.3-9)$$

La constante k devient dépendante de $[M]$ et augmente linéairement avec la pression P selon la loi des gaz parfaits.

- Le deuxième est à haute pression où $k_2[M] \gg k_{-1}$ ce qui mène à la valeur limite suivante :

$$k = k_1 = k_\infty \quad (1.3-10)$$

La constante k devient indépendante de $[M]$ et ne varie plus en fonction de la pression P .

Les constantes k_0 et k_∞ sont appelées respectivement limite basse et limite haute pression de la constante k et leurs unités sont respectivement en $\text{cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'équation 1.3-8 peut se réécrire en fonction des limites basse et haute pression. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_\infty} + \frac{1}{k_0 [M]} \quad (1.3-11)$$

A une température donnée, la **Figure 2** présente le profil de la courbe de fall-off d'une réaction bimoléculaire.

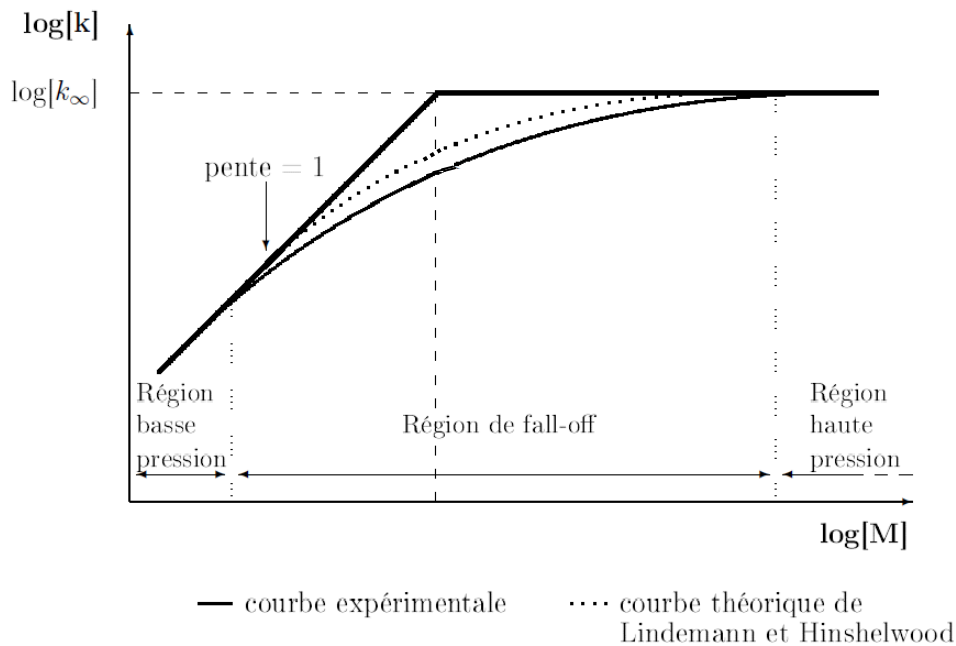


Figure 2 : Profil de la courbe de fall-off correspondant à un processus bimoléculaire en fonction la concentration du gaz porteur ($[M]=P/RT$) à une température T donnée [22].

La courbe fall-off représente la variation logarithmique de la constante k en fonction de la concentration $[M]$ sous une forme hyperbolique. Le comportement de la constante k se scinde en trois parties. Dans la région dite basse pression, k augmente linéairement lorsque la pression P croît. Dans la région dite haute pression, la dépendance a disparu et la constante k est stabilisée à une valeur maximale quelque soit la pression. La partie comprise entre ces régions est appelée la région de fall-off sur laquelle la dépendance de la constante k passe de la linéarité à une valeur maximale.

D'autres théories plus précises que la théorie de Lindemann-Hinshelwood sont employées pour calculer l'évolution de la constante k en fonction de la pression et pour représenter la courbe de fall-off [18-21]. Les méthodes les plus utilisées en combustion sont celles de Rice, Ramsperger et Kassel corrigé par Marcus (RRKM) qui fait intervenir un complexe activé intermédiaire et de Trøe [23] qui corrige la courbe de fall-off calculée à l'aide de la théorie de Lindemann.

II. Théories de la réactivité

Une théorie de réactivité est basée sur un modèle décrivant la réaction à l'échelle moléculaire. Les deux théories de la réactivité les plus classiques sont la théorie des collisions et la théorie de l'état de transition. La théorie des collisions est basée sur un modèle simple qui estime la probabilité qu'ont deux molécules à se rencontrer. Leurs collisions efficaces libèrent suffisamment d'énergie pour initier une réaction. La fréquence de collision est utilisée pour estimer le facteur θ . La théorie de l'état de transition, plus sophistiquée, repose sur l'hypothèse que les réactifs forment entre eux un état de transition d'énergie maximale sur le profil énergétique (voir **Figure 1**). Le facteur θ est calculé à partir de la structure de l'état de transition. Le paragraphe s'ensuit sur une présentation analytique de ces deux théories.

II.1. Théorie simplifiée des collisions

Fondée par Trautz et McCullagh Lewis en 1914, la théorie simplifiée des collisions s'applique aux gaz parfaits. Considérons les réactants A et B comme des sphères non déformables et indépendantes les unes des autres. B se déplace à la vitesse relative moyenne $\langle v_r \rangle$ pendant un intervalle de temps Δt et entre en collisions avec A , de densité particulaire N_A , au repos dans un cylindre de section σ_{AB} et de longueur $\langle v_r \rangle \Delta t$. Cette hypothèse suppose que ces molécules n'échangent que de l'énergie translationnelle, toutes modifications des degrés de liberté interne (vibration, rotation, électronique) sont exclues. Dans cette théorie, le facteur θ obtenu peut s'assimiler au nombre total de collisions Z_{AB} par unité de volume et par unité de temps. Il suit la formule analytique suivante :

$$\theta \approx Z_{AB} = \sigma_{AB} \langle v_r \rangle N_A \quad (\text{II.1-1})$$

L'expression caractérisant la section efficace de collision σ_{AB} est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{AB} = \pi b_{\max}^2 \quad (\text{II.1-2})$$

B s'entrechoque avec A lorsque leurs centres sont séparés au maximum de la longueur b_{\max} , définie par la somme des rayons r_A et r_B de ces réactants.

D'après la théorie cinétique des gaz, l'expression de la vitesse relative moyenne $\langle v_r \rangle$ est :

$$\langle v_r \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1-3})$$

où μ est la masse réduite du système de réactants. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$\mu = \left(\frac{1}{\mu_A} + \frac{1}{\mu_B} \right)^{-1} \quad (\text{II.1-4})$$

Au final, on aboutit à l'expression suivante de la constante de vitesse :

$$k = \pi b_{\max}^2 N_A \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right) \quad (\text{II.1-5})$$

Le **Tableau 1** rassemble les valeurs des paramètres utilisés pour calculer le taux de collision à l'aide des équations précédentes. Le rayon r_B et la masse μ_B du radical CN sont respectivement fixés à 1,17 Å et 26,02 g.mol⁻¹ [24].

<i>A</i>	μ_A	D_A	σ_{AB}
	g.mol ⁻¹	Å	10 ⁻¹⁹ m ²
Propane C ₃ H ₈	44,10	4,35	3,52
Propène C ₃ H ₆	42,08	4,15	3,31
Propadiène C ₃ H ₄	40,06	3,98	3,14
1,3-Butadiène 1,3-C ₄ H ₆	54,09	5,56	4,91
1-Butyne 1-C ₄ H ₆	54,09	5,60	4,96
Ammoniac NH ₃	17,03	3,10	2,33

Tableau 1 : Paramètres utilisés pour calculer le taux de collision à l'aide d'un simple modèle de théorie des collisions élastiques dans l'approximation des sphères dures [24]. D_A est le diamètre moléculaire du réactif A.

II.2. Théorie de l'état de transition

La théorie de l'état transition (Transition State Theory – TST) a été introduite en 1935 simultanément et de manière indépendante par Eyring [25] et par Evans et Polanyi [26]. Elle consiste à prédire et à expliquer les vitesses de réaction observées en fonction de paramètres thermodynamiques, lesquelles ne peuvent pas être précisément calculées par la théorie simplifiée des collisions. La réaction est décrite par des variations d'énergie potentielle des réactifs situés initialement à une distance infinie les uns des autres. Les réactifs se rapprochent, réagissent puis

se séparent sous la forme de produits. La TST prétend qu'à un moment de la réaction, il existe une configuration des atomes d'énergie potentielle minimale, liée à l'énergie E_a , par laquelle toute molécule doit passer pour être générée en produit. Afin d'éviter l'emploi du terme « complexe » plutôt réservé à des espèces de durée de vie longue, cette configuration est appelée état de transition (TS) et notée AB^\ddagger .

La TST propose le mécanisme suivant pour une réaction bimoléculaire :



Le TS en train de se transformer en produits est dans un état obéissant à une distribution de Maxwell-Boltzmann. La constante de vitesse pour la décomposition du TS est considérée égale à la fréquence de vibration ν^\ddagger de la liaison critique de l'espèce AB^\ddagger . Son expression donnée par la thermodynamique statistique s'écrit de la manière suivante :

$$\nu^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \quad (\text{II.2-2})$$

où h est la constante de Planck. A 300 K, le facteur ν^\ddagger est égal à 6.10^{12} s^{-1} .

En supposant un équilibre rapide et peu avancé entre les réactifs et le TS, la constante d'équilibre K^\ddagger sans dimension suit la relation suivante :

$$K^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} \quad (\text{II.2-3})$$

En utilisant la loi de Gibbs et Helmholtz (approche thermodynamique), la constante K^\ddagger peut prendre la forme suivante :

$$K^\ddagger = \exp\left[\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right] = \exp\left[\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right] \quad (\text{II.2-4})$$

où ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger sont respectivement l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie d'activation.

Selon une approche thermodynamique statistique, la constante K^\ddagger peut s'exprimer en fonction des fonctions de partition totales q des espèces liées aux niveaux électroniques et aux mouvements de translation, de vibration et de rotation. L'expression de la constante K^\ddagger s'écrit donc :

$$K^\ddagger = \frac{q_{AB^\ddagger}}{q_A q_B} \exp \left[\frac{-E_0^\ddagger}{RT} \right] \quad (\text{II.2-5})$$

où E_0 est l'énergie d'activation à 0 K.

En appliquant la loi cinétique, la vitesse globale r_{TST} de réaction se met sous la forme suivante :

$$r_{TST} = -\frac{d[B]}{dt} = v^\ddagger [AB^\ddagger] \quad (\text{II.2-6})$$

La combinaison des équations II.2-2, II.2-3, II.2-4 et I.2-6 conduit à l'équation de vitesse suivante :

$$r_{TST} = \frac{k_B}{h} T \exp \left[\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] [A][B] \quad (\text{II.2-7})$$

$$\text{avec } k_{TST} = \frac{k_B}{h} T \exp \left[\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \quad (\text{II.2-8})$$

où la constante de vitesse k_{TST} adopte un comportement non Arrhénus. C'est l'équation d'Eyring.

La comparaison de la constante k_{TST} avec la constante k de type Arrhénus se traduit par l'égalité suivante :

$$\ln k_{TST} = \ln k \quad (\text{II.2-9})$$

La résolution de l'équation II.2-9 amène à la relation suivante :

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{II.2-10})$$

La TST ne prend pas en compte les effets quantiques (effet tunnel, non séparabilité des coordonnées,...). Elle nécessite donc l'introduction d'un facteur correctif dans l'expression de la constante k_{TST} . Ce facteur appelé facteur de transmission κ ($0 < \kappa < 1$) est d'autant plus important que la réaction implique des espèces légères comme les atomes d'hydrogène ou de deutérium. Au final, l'équation II.2-8 corrigée et combinée avec l'équation II.2-10 prend la forme suivante :

$$k_{TST} = \kappa \frac{k_B}{h} T \exp \left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right] \quad (\text{II.2-11})$$

$$\text{avec } \theta = \kappa \frac{k_B}{h} T \exp \left[\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \quad (\text{II.2-12})$$

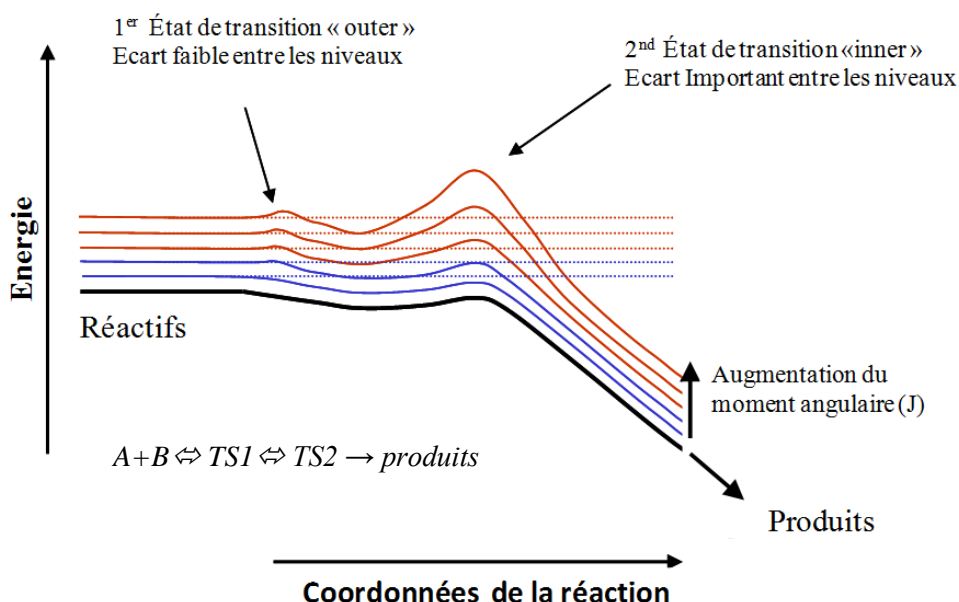


Figure 3 : Diagramme d'énergie potentielle d'une réaction impliquant deux états de transition [16].

Le diagramme d'énergie potentielle d'une réaction à deux états de transition, illustré par la **Figure 3**, montre que la température joue un rôle sur les équilibres et sur les cinétiques de réaction (loi Gibbs et Helmholtz). A basse température, c'est-à-dire pour des moments angulaires faibles, la barrière du premier TS (outer) est faible alors que celle du deuxième TS (inner) a son maximum en-dessous du niveau d'énergie des réactifs. On parle de « barrière submergée ». Dans ce cas, la cinétique est dominée par le premier TS. La barrière du deuxième TS augmente lorsque la température augmente, du fait de sa basse entropie d'activation. La cinétique est alors contrôlée par le deuxième TS et la constante de vitesse diminue en fonction de l'augmentation de la barrière. Finalement à très haute température, l'énergie d'activation du deuxième TS devient négligeable devant l'énergie thermique fournie aux réactifs et la constante de vitesse s'accroît de nouveau. La transition entre ces différentes limites s'effectue graduellement le long du domaine de température expliquant un profil de dépendance en température de la constante de vitesse avec un minimum.

III. Détermination de la température de l'écoulement

La température relative à la réaction étudiée est extraite à partir des rapports d'intensité des raies rovibrationnelles des branches P et R d'un spectre LIF qui traduit la distribution de la population dans les états rovibrationnels du radical CN.

En supposant que le radical CN est dans un état d'équilibre thermodynamique local et en se basant sur les travaux de Herzberg [4], l'intensité I_{ij} d'une raie s'écrit :

$$I_{ij} \propto g_i f_{HL} h \nu_{ij} \exp\left(\frac{-E_{rot,i}}{k_B T}\right) \quad (\text{III-1})$$

L'intensité I_{ij} est assimilable à l'aire intégrée sous une raie en supposant que la contribution instrumentale est négligeable. Elle correspond à la transition entre un niveau i d'énergie rotationnelle $E_{rot,i}$ et un niveau j d'énergie rotationnelle $E_{rot,j}$, g_i est le degré de dégénérescence du plus bas niveau, f_{HL} est le coefficient de Hönl-London, $h\nu_{ij}$ est la différence d'énergie entre les deux niveaux.

En prenant le logarithme de l'équation III-1, on peut écrire :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}}{g_i f_{HL} h \nu_{ij}}\right) \propto \frac{-1}{k_B T} E_{rot,i} \quad (\text{III-2})$$

La température T est extraite de la pente d'une régression linéaire qui ajuste le tracé de l'équation logarithmique en fonction de l'énergie $E_{rot,i}$ des états rotationnels dans un état de vibration donné.

Les étapes de calculs pour déterminer l'intensité I_{ij} de chaque raie du spectre LIF du radical CN ainsi que le coefficient f_{HL} propre au radical CN sont détaillées dans les manuscrits de thèse de Moralès [16] et de Saidani [27].

IV. Spectre d'émission de fluorescence du radical CN

Les mesures de cinétique chimique commencent par l'enregistrement d'un spectre d'émission de fluorescence à 385 nm du radical CN en fonction d'une radiation excitatrice autour de 388 nm. Le délai Δt entre le tir du laser de photolyse et le tir du laser de sonde est fixé à 30 μ s de sorte que la rotation du radical CN se thermalise. La **Figure 4** rassemble une série de spectres expérimentaux LIF de la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical CN dilué dans l'argon.

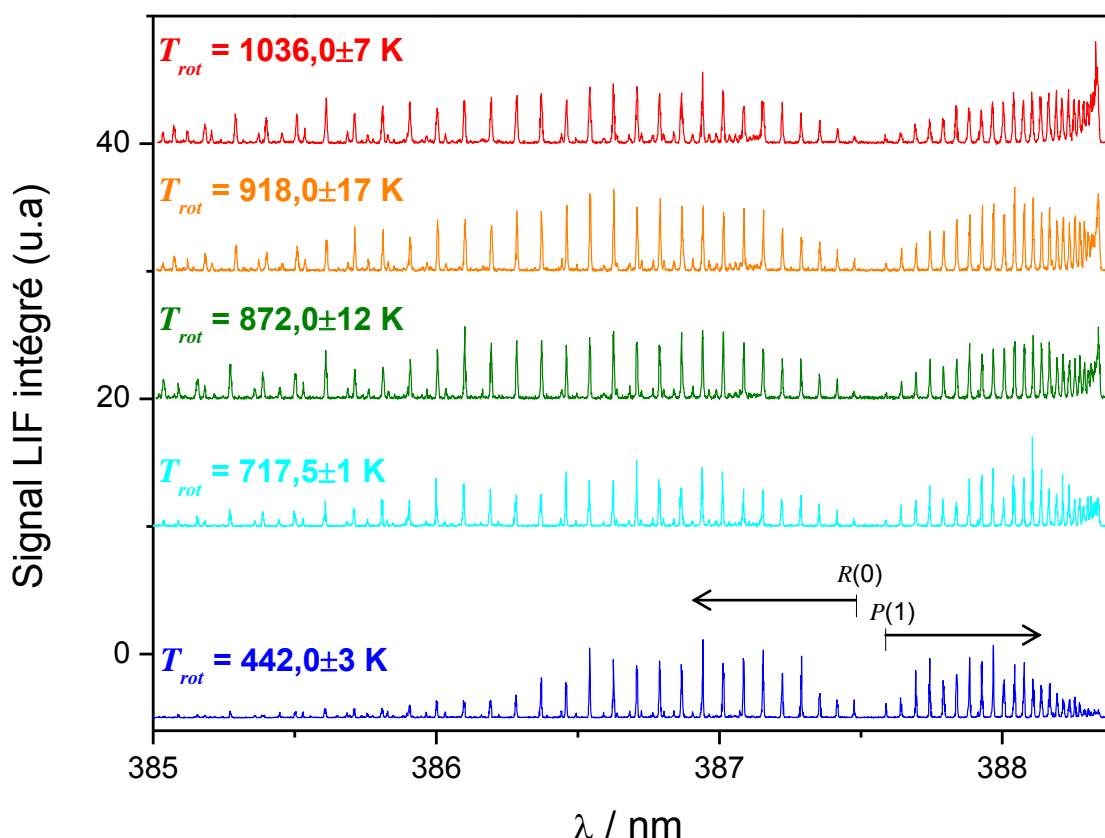


Figure 4 : Superposition de spectres expérimentaux LIF à la transition $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ du radical CN dans l'argon ($[Ar]=5,15 \cdot 10^{16}$ molécules.cm⁻³) enregistrés à différents courants. Les premières raies rovibroniques des branches P et R sont indiquées au-dessus du spectre à 442 K. A cause des règles de sélection, la branche Q ($\Delta J=0$) n'est pas observée (correspondant à des transitions de type $\Sigma-\Sigma$ (moment angulaire orbital $\Lambda=0$)) [4]. La température rotationnelle T_{rot} relative aux spectres est extraite à partir d'un programme Labview basé sur la loi boltzmanienne et la méthode d'ajustement des moindres carrés.

Les spectres LIF ont été enregistrés sur une gamme spectrale de longueur d'onde λ comprise entre 385,0 et 388,4 nm et à différents courants. La résolution du laser sonde est de 8 pm. La

vitesse de balayage en longueur d'onde est fixée à 4 pm.s^{-1} pour une fréquence de 10 Hz soit $2,5 \text{ tirs.pm}^{-1}$. Chaque spectre final résulte d'une moyenne effectuée sur un intervalle de passages allant de 12 à 15. La résolution du laser de fluorescence est trop faible pour résoudre la structure fine du radical CN. Les spectres enregistrés sont uniquement composés des branches P ($\Delta J=-1$) et R ($\Delta J=+1$) propres à chaque quantum rotationnel J de la bande froide (0-0) ainsi que de la bande chaude (1-1) superposée sur la branche R et croissante selon l'élévation en température. La branche P forme une tête de bande ce qui s'explique par la différence des constantes rotationnelles $B_{v'}$ et $B_{v''}$ qui est supérieure à zéro [11].

La **Figure 5** représente un spectre expérimental LIF (en rouge) du radical CN dans l'argon comparé avec un spectre simulé (en bleu) à l'aide du logiciel LIFBASE dédié à la simulation des spectres de fluorescence de molécules diatomiques [28].

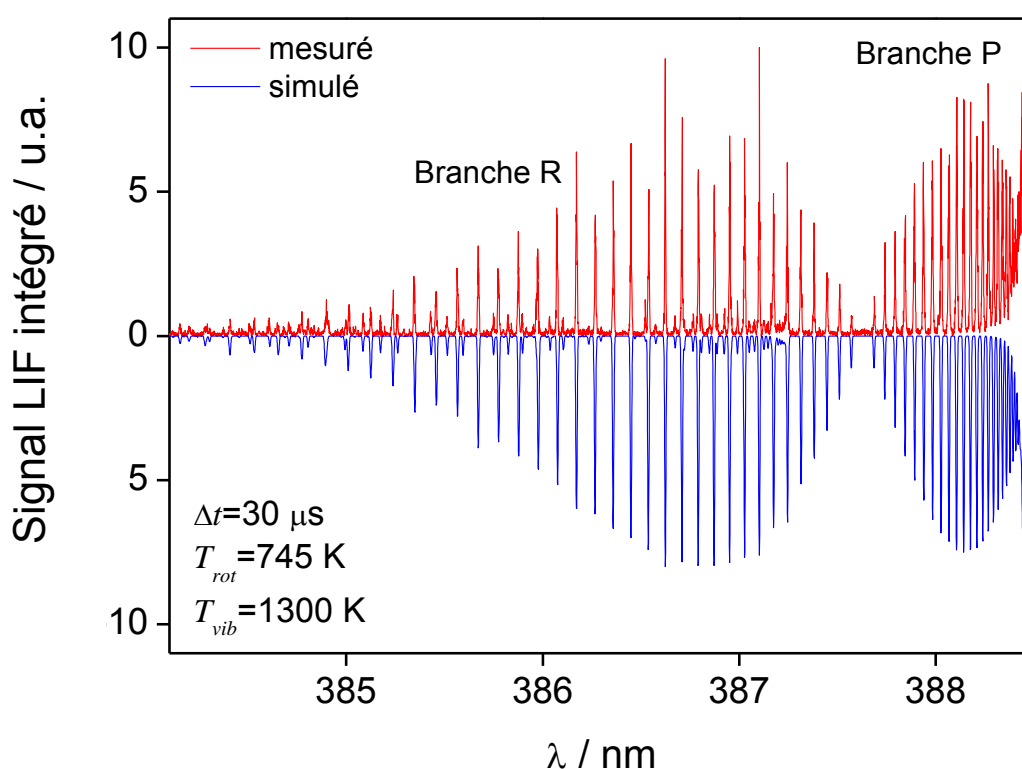


Figure 5 : Spectre expérimental LIF en rouge à la transition $B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$ du radical CN dans l'argon ($[\text{Ar}]=2,29.10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$) comparé avec un spectre simulé (régime linéaire, fenêtre spectrale de collecte du signal comprise entre 415 et 425 nm, profil de raie de Voigt de largeur à mi-hauteur de $0,25 \text{ cm}^{-1}$) en bleu à l'aide du logiciel LIFBASE.

Le spectre simulé a été construit en utilisant les mêmes paramètres que pour l'expérience, c'est-à-dire une méthode de détection résolue en temps avec une porte d'intégration de 200 ns et une fenêtre spectrale de collecte du signal comprise entre 415 et 425 nm, un profil de raie de Voigt de largeur à mi hauteur de $0,25\text{ cm}^{-1}$, une pression de 4,7 mbar et un régime LIF dans la zone linéaire (non saturé). A l'aide des simulations, on peut déterminer une température pour laquelle la correspondance est très bonne. L'examen de la **Figure 5** montre que le spectre expérimental est d'une qualité suffisante pour entreprendre une campagne de mesure de cinétique chimique du radical CN à l'aide de la méthode PLP-LIF. La présence d'une bande chaude indique qu'une fraction du radical CN se trouve dans un état vibrationnel chaud. Le retard entre les deux tirs lasers, dans nos conditions, est trop court pour que le radical CN excité dans un état vibrationnel $v'=1$ se relaxe complètement vers l'état vibrationnel fondamental $v''=0$. A la température rotationnelle T_{rot} de 744 K, environ 3% de la population du radical CN devrait se trouver dans l'état excité $v''=1$ selon la distribution de Boltzmann. L'analyse du spectre montre qu'en réalité environ 10% des radicaux CN sont vibrationnellement excités, ce qui correspond à une température vibrationnelle T_{vib} de 1300 K.

Au cours de sa thèse, Saidani [27] a calculé la relaxation du radical CN avec différents partenaires collisionnels, typiquement des gaz inertes, sur un intervalle de température compris entre 300 à 2000 K à l'aide du modèle de Schwartz-Slowsky-Herzfeld [29-31]. Il a démontré que la relaxation du radical CN dans l'argon sous nos conditions ($\sim 1200\text{ K}$ au maximum) est lente ($>800\text{ ms}$) comparée aux temps hydrodynamique de l'écoulement ($200\text{ }\mu\text{s}$ au maximum). Ainsi, nous pouvons considérer que sous nos conditions expérimentales la population du radical CN relaxée depuis l'état $v'=1$ vers l'état $v''=0$ n'est pas significative et qu'elle n'interfère pas avec nos mesures. On peut donc sereinement procéder aux mesures de cinétique en assimilant la température T_{rot} égale à la température de réaction T selon le théorème du Viriel.

Les mesures de cinétique s'effectuent en accordant la longueur d'onde du laser de sonde sur une raie rovibronique intense d'un spectre expérimental LIF du radical CN. Le choix de la raie est porté sur l'une des raies d'intensité élevée de la branche *R* caractérisées par un quantum *J* allant de 7 à 14 ou sur la tête de bande de la branche *P*.

V. Mesure de température par spectroscopie du radical CN

L'extraction de la température est automatisée à l'aide d'un programme Labview basé sur la méthode d'ajustement des moindres carrés et développé par Saidani [27] et Hugo. La détermination de la température à partir d'un spectre de fluorescence se scinde en trois étapes. La première étape consiste à calibrer en longueur d'onde le spectre expérimental et à procéder à l'attribution rotationnelle de chaque raie. La calibration s'effectue à l'aide d'un spectre modélisé dans les mêmes conditions opératoires et selon un profil de Voigt à partir du logiciel LIFBASE. Dans la deuxième étape, les raies de chaque branche du spectre expérimental calibré sont intégrées et l'aire sous chaque raie est ensuite déterminée par le programme. L'extraction de la température à partir des aires des raies s'effectue dans la dernière partie après avoir supprimé les points, qui nous paraissent aberrants. En général, ces points correspondent aux raies de la branche *P* caractérisées par un quantum *J* supérieur à 14 car ces raies sont moins isolées que celles de la branche *R* et par conséquent l'aire d'intégration est mal définie (voir **Figure 5**).

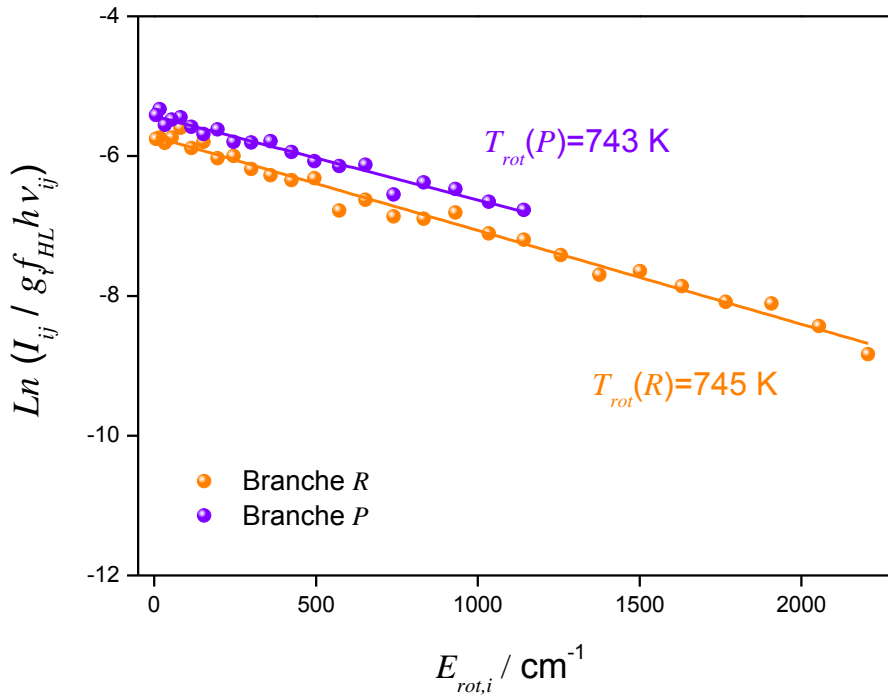


Figure 6 : Détermination de la température rotationnelle par la méthode de Boltzmann à partir du spectre LIF du radical CN ($\text{B}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+$) exposé sur la **Figure 5**, et de l'attribution rotationnelle des raies isolées de la bande froide (0-0).

En pratique, la température choisie est la moyenne des températures extraites des branches *P* et *R*. La différence entre ces températures est généralement inférieure à 20 K. La **Figure 6** présente

un ajustement réalisé sur les branches *P* et *R* du spectre de la **Figure 5**. Dans cet exemple, le programme a déterminé une température de rotation égale à 744 K. A notre connaissance, nous n'avons aucune explication à fournir au sujet du léger décalage observé entre les deux branches.

VI. Détermination expérimentale de la constante de vitesse

VI.1. Détermination de la constante de vitesse de premier ordre

Les paramètres caractéristiques de l'enregistrement du signal LIF du radical CN en présence du deuxième réactant à une concentration $[A]$ constante et à une température T fixée sont mentionnés ci-dessous :

- 200 tirs laser / scan.
- Nombre total de scan : 12 à 20
- Délai entre les deux tirs lasers Δt : -30 à 200 μs
- Tension du PM : -900 à -1100 V
- Sensibilité du PM : 5 mV

La valeur de la sensibilité du PM correspond au signal minimum nécessaire.

La **Figure 7** présente des décroissances de premier ordre du signal LIF en bleues modélisées par une équation d'ajustement en rouge et par une courbe de résidu positionnée au-dessus du signal. Les signaux ont été enregistrés à 1036 ± 7 K et à différentes concentrations initiales de C_3H_8 dilué à hauteur de 1,2% dans l'argon. Ils caractérisent la disparition du radical CN par réaction chimique avec C_3H_8 au cours du temps Δt . Le signal LIF, représenté à droite de cette figure et obtenu en l'absence de propane, décroît lentement entre 0 et 150 μs ce qui montre que les pertes de diffusion du radical CN sont minimales dans nos conditions.

Le signal LIF, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration du radical CN, chute selon une exponentielle décroissante. L'observation de la **Figure 7** montre que plus la concentration initiale du C_3H_8 est élevée, plus la décroissance exponentielle du signal est marquée. L'équation ajustant au mieux les points expérimentaux du signal LIF est obtenue par la méthode des moindres carrés associés à l'algorithme de Levenberg-Marquardt [29-31] incorporée en natif dans les bibliothèques

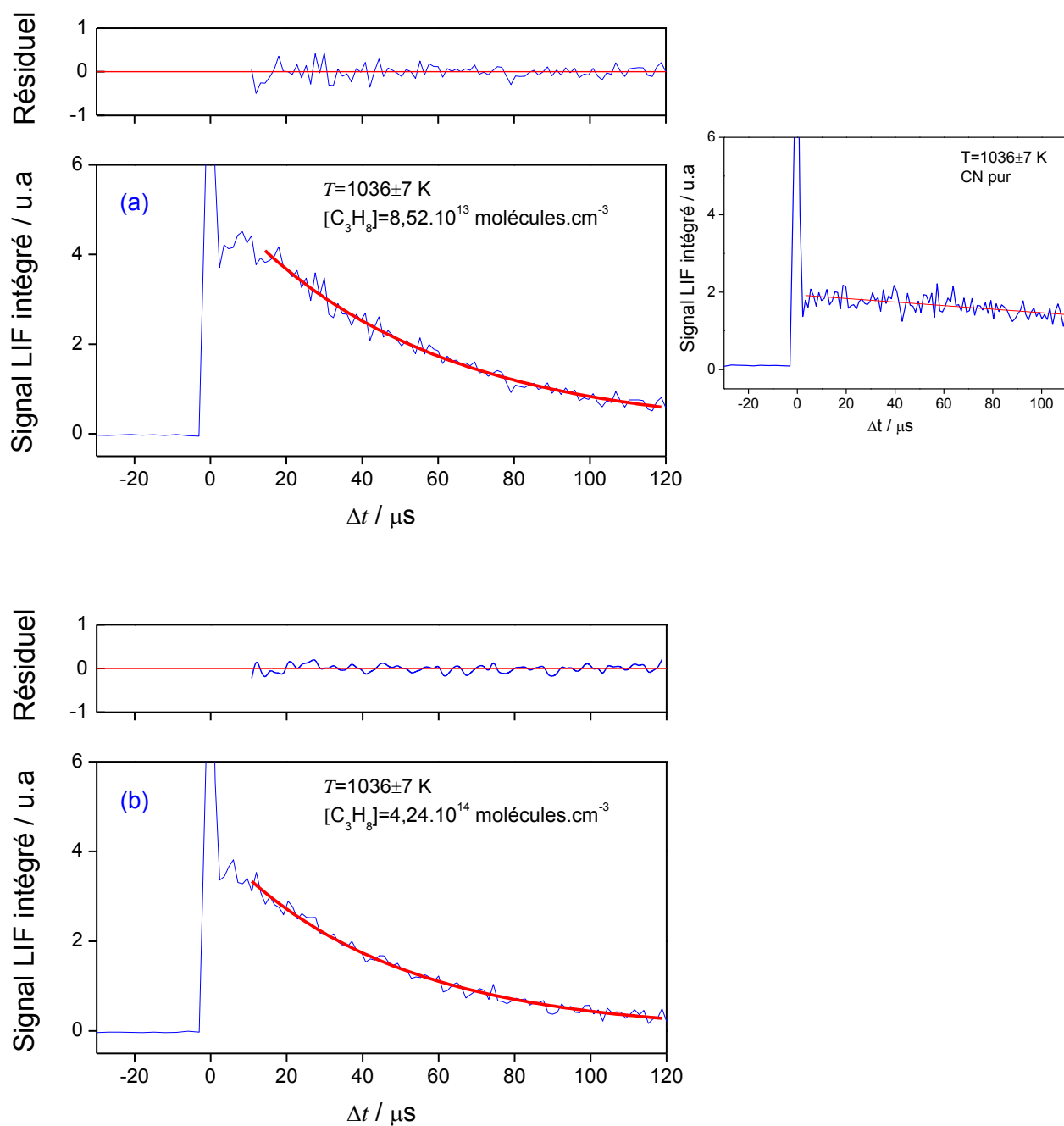


Figure 7 : Décroissances de premier ordre du signal LIF du radical CN en bleues modélisées par une équation d'ajustement en rouge et par une courbe de résidu. Les signaux LIF ont été enregistrés à 1036 ± 7 K. La concentration de l'argon est fixée à $3,5 \cdot 10^{16}$ molécules. cm^{-3} .

Labview lequel est utilisé comme tel dans le programme d'acquisition. Cette méthode a l'avantage de fournir une évaluation statistique de l'incertitude σ sur la constante de pseudo-premier ordre.

Le signal est modélisé par la fonction suivante :

$$f(\Delta t) = a \exp(-b\Delta t) + c \quad (\text{VI.1-1})$$

où a et b sont des constantes de proportionnalité et c représente la ligne de base du signal. En pratique, la constante c est calculé en moyennant le niveau de signal en l'absence de radicaux CN sur un intervalle de quelques dizaines de microsecondes avant le tir du laser de photolyse (-30 à 0 μ s).

Au cours d'une acquisition, il est possible de visualiser un pic de diffusion très intense lié à la réflexion des parois du réacteur pour un retard Δt nul. L'exploitation du signal LIF est donc réalisée au-delà de ce pic sur un intervalle de temps caractéristique allant de 10 à 200 μ s. Ce choix évite aussi de sonder une population de radicaux non relaxés rotationnellement sur des retards courts et une population de radicaux affectés par des gradients thermiques sur des retards longs.

La courbe du signal résiduel traduit la différence entre la valeur de l'ajustement et la mesure en ce point. Elle vérifie la nature exponentielle de la décroissance et peut permettre de mettre en évidence certains effets à temps longs.

VI.2. Détermination de la constante de vitesse de deuxième ordre

Pour accéder à la valeur de la constante k_{2nd} à une température T fixée, il suffit de mesurer la constante de pseudo-premier ordre k'_{1st} à différentes concentrations initiales du deuxième réactant et d'utiliser l'équation I.1-6. La **Figure 8** présente l'évolution de la constante de pseudo-premier ordre k'_{1st} en fonction de la concentration du C_3H_8 dilué dans l'argon et porté à 1036 K.

Quel que soit la nature des gaz injectés et la température estimée, les valeurs k_{perte} mesurées ne varient pas en fonction de la densité de l'hydrocarbure et représentent au plus la moitié de la constante de pseudo-premier ordre k'_{1st} à une concentration maximale du deuxième réactant. La détermination des courbes $k'_{1st}=f([A])$ avec une ordonnée à l'origine non nulle induit uniquement une translation sur l'axe des ordonnées mais n'intervient pas dans le calcul de la constante k_{2nd} car celle-ci est extraite de la pente de la régression linéaire associée à chaque courbe. Une régression linéaire (en rouge) obtenue au moyen de la méthode des moindres carrés permet de remonter à la valeur des constantes k_{2nd} et k_{perte} à une température T fixée. Nous vérifions que ce terme de perte, k_{perte} , provient essentiellement de la diffusion. En effet, d'après les conditions de température et pression de la **Figure 8**, le coefficient de diffusion D_m est estimé à 348 $cm^2.s^{-1}$ (équation I.10-1 du chapitre 2). La résolution numérique de l'équation I.10-16 du chapitre 2 pour ce coefficient D_m permet de déterminer les distributions spatiale et temporelle du radical CN. La

population du radical calculée est ensuite intégrée sur le volume, V , correspondant à l'intersection des faisceaux sonde et photolyse. La courbe résultante, $\int CN(V,t)dV$, peut être ajustée par une fonction exponentielle décroissante. Cette procédure permet d'accéder au terme de diffusion, d'environ 3950 s^{-1} , qui se trouve être comparable à la valeur expérimentale, environ 3370 s^{-1} , qui correspond à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire exposée sur la **Figure 8**.

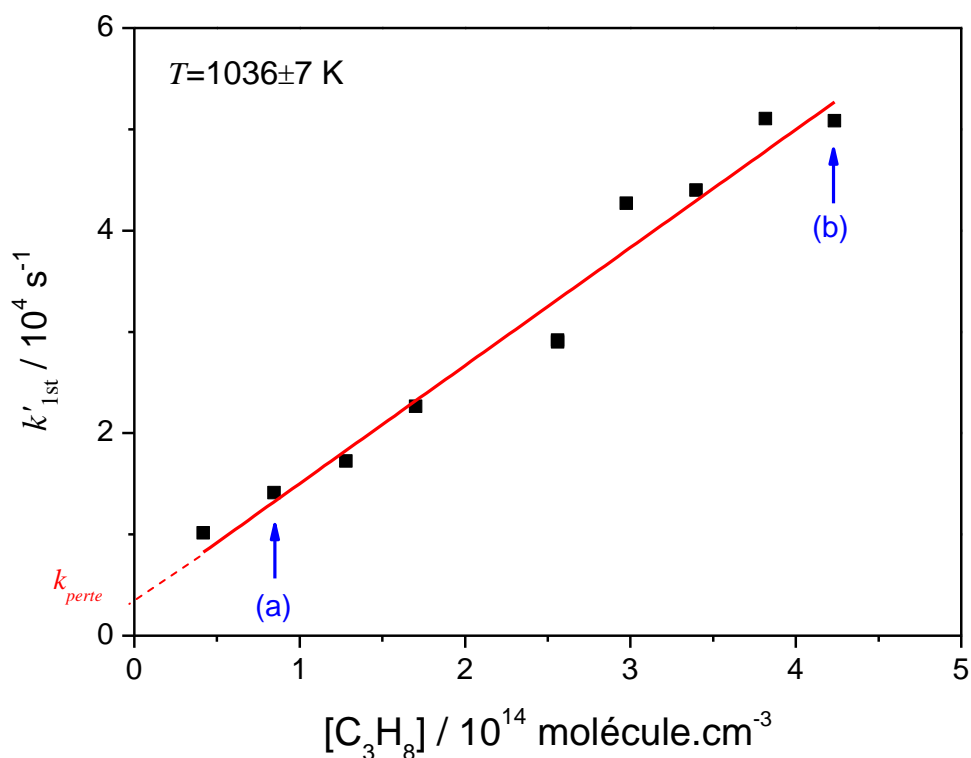


Figure 8 : Evolution de la constante de pseudo-premier ordre k'_{1st} en fonction de la concentration du C_3H_8 dilué dans l'argon ($[Ar]=3,5.10^{16} \text{ molécules.cm}^{-3}$) et porté à $1036\pm7 \text{ K}$. Cette courbe d'évolution est modélisée par une régression linéaire en rouge. Les points (a) et (b) sont extraits de la **Figure 7**.

VII. Estimation des erreurs sur la constante globale de réaction

L'erreur sur la constante k_{2nd} est calculée en considérant à la fois des erreurs statistiques et des erreurs systématiques.

L'erreur statistique de la pente de la courbe $k'_{1st}=f([A])$ renseigne sur l'incertitude statistique de la constante k_{2nd} . Elle est évaluée grâce à l'ajustement par la méthode des moindres carrés et représente la dispersion des points de mesures autour de la droite d'ajustement. Etant donné que le nombre de points de mesure utilisé est petit (une dizaine), nous avons choisi la théorie des petits échantillons appelé aussi la théorie exacte de l'échantillonnage. Elle consiste à utiliser une distribution de Student pour étudier la statistique de mesure. Dans ce cas, l'estimation de l'écart type $\hat{\sigma}$ de la population sur les paramètres a et b donnés par la régression linéaire (ici, $a=k'_{1st}/k_{2nd}$ et $b=k'_{1st}$ à $[A]=0$) doit être affectée d'un facteur multiplicatif $t_{1-\alpha/2}$ où α représente le facteur de confiance sur $\hat{\sigma}$. Les valeurs de ce facteur sont recensées dans la table de Student et dépendent de l'intervalle de confiance dont celui-ci influe sur les valeurs de $\hat{\sigma}$ et d'un terme ν appelé degré de liberté correspondant à la différence entre le nombre de points de mesure N et un nombre k qui définit le nombre de paramètres agissant sur l'estimation de la population (ici $k=2$, ajustement d'une droite). Les équations caractérisant les incertitudes sur les paramètres du modèle de l'ajustement s'écrivent de la manière suivante :

$$a \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \hat{\sigma}(a) = k_{2nd} \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \hat{\sigma}(k_{2nd}) \quad (\text{VII-1})$$

$$b \pm t_{1-\frac{\alpha}{2}} \hat{\sigma}(b) \quad (\text{VII-2})$$

L'incertitude statistique sur la constante de vitesse globale est déterminée en utilisant un intervalle de confiance de 95% (voir table de Student) et suit la relation suivante :

$$\sigma_{stat} = t_{95\%} \hat{\sigma}_{ajustement} \quad (\text{VII-3})$$

Les erreurs systématiques sont par définition répétables et donc impossibles à détecter et à minimiser par une approche statistique. La majeure partie de ces erreurs concerne les incertitudes et les variations de nombreux paramètres mis en jeu dans l'approche expérimentale d'une mesure. Les sources d'erreurs systématiques considérées importantes au cours de nos

expériences sont l'introduction des gaz et le contrôle des pressions. Même si le plus grand soin est apporté à la calibration des contrôleurs de débit et des jauges de pression ainsi qu'au réglage de leur zéro, il est inéluctable que les erreurs systématiques constituent la principale source d'incertitude de nos mesures. L'incertitude systématique a donc été estimée à 10% de la valeur de la constante de vitesse globale mesurée et sa relation est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{syst} = 10\% k_{2nd} \quad (VII-4)$$

A partir de ces deux types d'incertitude, on détermine l'incertitude totale sur la valeur de la constante de vitesse par la méthode de propagation de la variance, comme suit :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{(\sigma_{syst})^2 + (\sigma_{stat})^2} \quad (VII-5)$$

Notons que la pression n'est pas absolument identique en tout point du réacteur qui de par sa taille induit de très légères pertes de charge (voir les calculs de CFD dans le chapitre 2).

VIII. Réactivité du radical CN avec différents gaz circumstellaires

La **Figure 9** présente la structure chimique éclatée des différents gaz circumstellaires étudiés et classés suivant leur famille respective. Le **Tableau 2** détaille la pureté des gaz porteurs et réactants utilisés lors de l'étude de cinétique chimique. Notons que tous ces gaz proviennent du fournisseur Air Liquide.

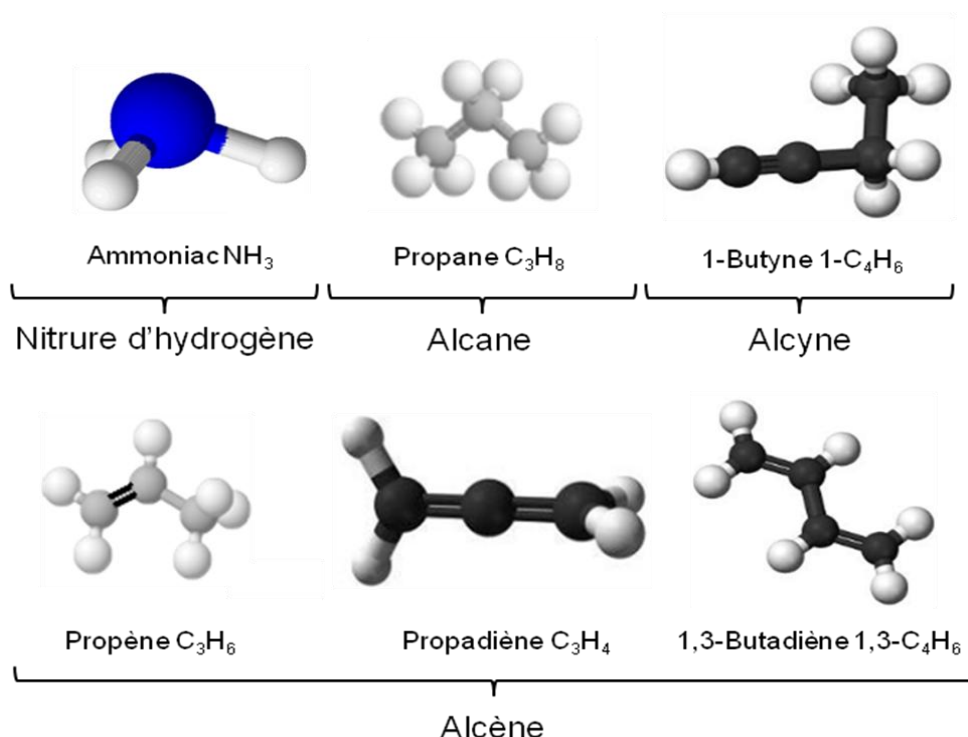


Figure 9 : Structure chimique éclatée des gaz circumstellaires étudiés et classés suivant leurs familles respectives.

Gaz réactant	Formule brute	Pureté
Argon	Ar	99,995%
Azote	N_2	99,995%
Propane	C_3H_8	99,950%
Propène	C_3H_6	99,500%
Propadiène	C_3H_4	95,000%
1,3-Butadiène	1,3- C_4H_6	99,600%
1-Butyne (éthyle acétylène)	1- C_4H_6	95,000%
Ammoniac	NH_3	99,960%

Tableau 2 : Pureté des gaz porteurs et réactants utilisés lors de l'étude de cinétique chimique.

VIII.1. Réaction CN+C₃H₈

Les mesures de cinétique chimique ont débuté par la réaction impliquant un radical CN et le propane C₃H₈. L'exploration de cette réaction, connue à haute température dans la base de données du NIST, a permis de valider les premières mesures obtenues à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire. Le **Tableau 3** consigne les résultats expérimentaux des constantes k sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K, la nature et la concentration du gaz porteur M , la concentration du propane, le nombre de points utilisés pour extraire la constante k associée à une incertitude calculée à l'aide de la loi statistique de Student expliquée dans le paragraphe VII.

T	M	$[M]$	$[C_3H_8]$	Nombre de points	K
K		10^{16} molécule.cm ⁻³	10^{14} molécule.cm ⁻³		10^{-10} cm ³ .molécule.s ⁻¹
300	Ar	11,26	0,00 – 6,95	7	$0,84 \pm 0,10^a$
442	Ar	7,74	0,96 – 7,77	8	$0,79 \pm 0,11$
524	Ar	6,51	0,87 – 6,47	7	$0,66 \pm 0,10$
614	Ar	5,58	0,00 – 7,79	7	$0,95 \pm 0,12$
701	Ar	4,91	0,00 – 7,18	7	$1,03 \pm 0,17$
717,5	Ar	4,83	0,00 – 7,02	7	$0,89 \pm 0,18$
726	Ar	4,78	0,43 – 3,08	7	$0,95 \pm 0,08$
807	N ₂	2,95	0,00 – 7,73	9	$0,90 \pm 0,12$
814	N ₂	2,93	0,00 – 7,73	8	$1,05 \pm 0,12$
872	Ar	4,01	0,43 – 4,31	9	$1,27 \pm 0,22$
918	Ar	3,92	0,42 – 3,39	8	$1,39 \pm 0,24$
1014	Ar	3,55	0,40 – 3,19	7	$1,27 \pm 0,19$
1036	Ar	3,50	0,36 – 4,23	9	$1,36 \pm 0,19$

^a incertitude correspondant aux erreurs statistiques (95%) et aux erreurs systématiques (10%).

Tableau 3 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux des constantes k associées à l'incertitude de Student pour la réaction CN+C₃H₈ sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K.

La **Figure 10** présente l'évolution de la constante k de la réaction CN+C₃H₈ sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1036 K. La comparaison des mesures obtenues lors de cette étude avec celles recensées dans la base NIST montre que nos résultats sont en bon accord avec les mesures publiées par Balla et *al.* [32] sur un rang de température compris entre 298 et 1270 K.

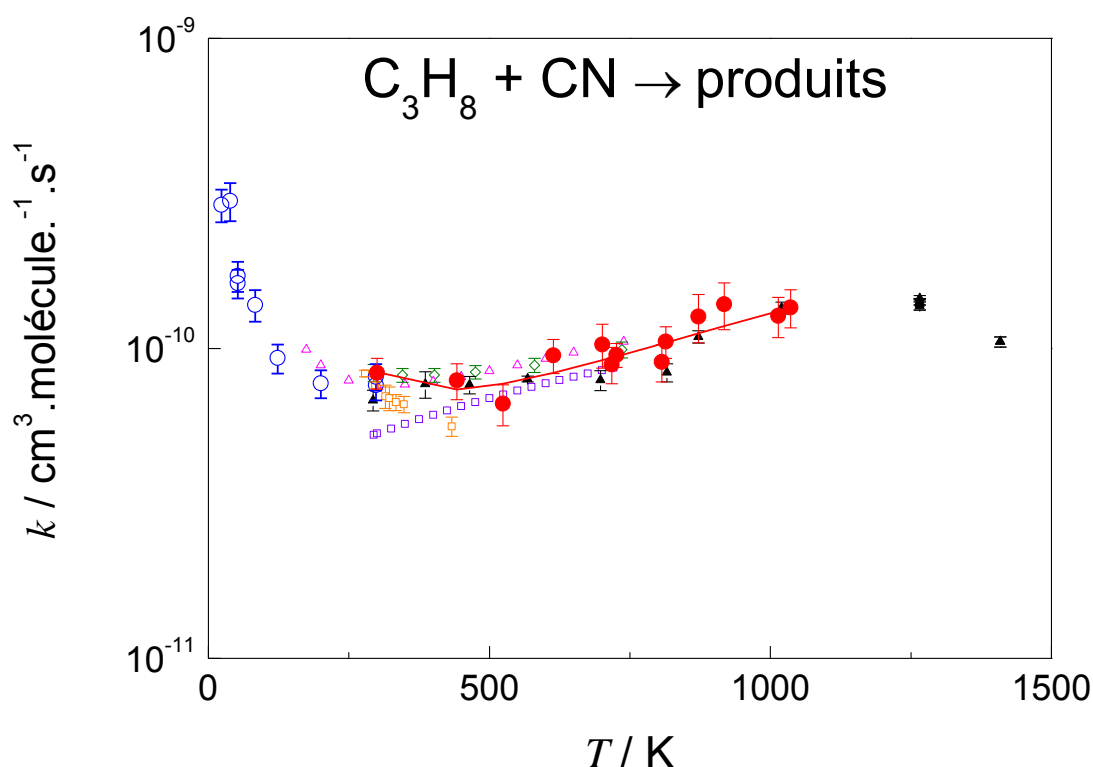


Figure 10 : Evolution de la constante k de vitesse globale de la réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{produits}$ qui s'étend sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1036 K. Les résultats obtenus à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire sont représentés par des disques en rouge (●). La courbe en rouge caractérise la courbe d'ajustement de nos mesures. Les triangles pleins en noir (▲) correspondent aux mesures effectuées par Balla et *al.* à $T=298\text{-}1270$ K [32]. Les cercles en bleu (○) symbolisent les mesures de Moralès et *al.* à $T=23\text{-}298$ K à l'aide de la technique Cinétique de Réaction en Ecoulement Supersonique Uniforme (CRESU) couplée à la technique PLP-LIF [33]. Les carrés vides en bleu (□) correspondent aux mesures de Hess et *al.* à $T=298\text{-}736$ K [34]. Les mesures effectuées par Yang et *al.* à $T=174\text{-}739$ K [35] sont désignées par des triangles vides en rose (△). Les carrés vides en orange (□) correspondent aux mesures de Copeland et *al.* à $T=279\text{-}433$ K [36] et celles d'Atakan et *al.* à $T=294\text{-}721$ K [37] sont représentées par des losanges vides en vert (◇).

Les mesures de Balla et *al.* ont été effectuées dans un réacteur à écoulement continu d'argon à chauffage ohmique et couplé à la technique PLP-LIF pour générer des radicaux CN par photolyse du gaz précurseur C_2N_2 à 193 nm. La connaissance de la constante k pour cette réaction qui s'étend sur une très large gamme de température laisse apparaître une forme de dépendance en température atypique avec un minimum proche de l'ambiante qui présume un changement de mécanisme. En effet, les courbes d'évolution de la constante k en fonction de la température

adoptent un comportement non Arrhenius abrupte en dessous de 300 K puis tendent sensiblement vers un comportement Arrhenius au-delà de 300 K.

Le modèle de type Arrhénius modifié s'avère le plus approprié pour ajuster raisonnablement nos résultats sur un intervalle de température allant de 300 à 1036 K. L'expression modélisée dans nos conditions s'écrit sous la forme suivante :

$$k(T) = 5,04.10^{-12} \left(\frac{T}{298K} \right)^{1,99} \exp \left(\frac{839K}{T} \right) \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (\text{VIII.1-1})$$

En utilisant l'équation VIII.1-1, les valeurs k valent $3,78.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 300 K et $2,04.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 1000 K. La théorie simplifiée des collisions (voir paragraphe II.1) estime des valeurs de taux de collision égales à $1,99.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour 300 K et $3,64.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour 1000 K. Bien que l'ordre de grandeur soit bon, la théorie simplifiée des collisions prévoit une augmentation de la constante k avec la température en $T^{1/2}$ qui ne coïncide pas avec la dépendance en température observée. L'augmentation des valeurs du taux de collision à haute température s'explique par le fait que les molécules se meuvent plus rapidement conduisant à augmenter la fréquence des collisions et l'énergie transférée lors de la collision. La dépendance en température et le dépassement de la limite collisionnelle des constantes k mesurées à haute température montrent que la théorie simplifiée des collisions ne peut pas reproduire correctement le comportement de la réaction mesurée. D'autres phénomènes tels que les interactions à longue distance dans le cadre d'une théorie de capture ou des effets quantiques doivent être pris en compte afin d'obtenir des résultats plus satisfaisants.

La combustion des alcanes à chaîne linéaire est généralement liée et comparée à celle du méthane CH_4 et de l'éthane C_2H_6 en ce sens que leurs configurations chimiques sont semblables et que ces processus sont les étapes finales des réactions en chaînes ramifiées impliquées [38-40]. En effet, la tendance de la courbe $k=f(T)$ de la réaction $\text{CN}+\text{C}_3\text{H}_8$ sur un intervalle de température compris entre 20 et 1036 K est comparable à celle déjà observée pour la réaction du radical CN avec C_2H_6 . Moralès et *al.* [33] ont récemment suggéré un processus réactionnel faisant intervenir deux états de transition (2TS) élaboré par Georgievskii et Klippenstein à l'aide des outils de la chimie quantique et de la théorie TST. En pratique, ces outils sont utilisés pour calculer quantitativement des paramètres cinétiques selon une méthodologie en trois étapes : (i) détermination de la structure électronique et des propriétés moléculaires (masse, moment d'inertie, fréquence de vibration, énergie potentielle, nombre de symétrie,...) des espèces participant à la réaction étudiée en procédant par une optimisation de leur géométrie (minimum d'une surface d'énergie potentielle) et en résolvant numériquement l'équation de Schrödinger

basée sur des hypothèses simplificatrices (approximation de Born-Oppenheimer, principe d'antisymétrie, indiscernabilité des électrons, LCAO²,...); (ii) calcul des grandeurs thermochimiques macroscopiques (enthalpie, entropie, capacité calorifique, constante d'équilibre,...) de ces entités à l'aide de la thermodynamique statistique, (iii) calcul de la constante de vitesse en fonction de la température ou de la pression à l'aide des théories de réactivité (TST, Trøe, RRKM,...). Les travaux de Georgievskii et Klippenstein constituent une tentative de prédiction théorique du mécanisme CN+C₂H₆ postulé par des variations d'énergie potentielle des réactifs en fonction des coordonnées réactionnelles. Leur modèle réduit de calculs *ab initio* prédit une séquence réactionnelle impliquant un premier état de transition à basse température d'énergie potentielle minimale et un complexe de Van der Waals à haute température lequel il survient lors de la réorganisation des liaisons chimiques précédant la décomposition des réactifs en produits de réaction [33].

La réaction CN+C₃H₈ semble évoluer rapidement sur tout le domaine de température explorée puisque les valeurs *k* mesurées sont proches de 10⁻¹⁰ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹. Néanmoins comparé aux autres hydrocarbures sélectionnés dans l'étude de la réactivité avec le radical CN à haute température, le propane est celui qui possède la constante de vitesse globale la plus faible. Cette remarque est substantielle avec le fait que le propane est un hydrocarbure composé uniquement de liaisons simples de type σ relativement stables et impliquant une réactivité moins importante que celle des alcènes ou des alcynes qui sont des hydrocarbures insaturés, c'est-à-dire constitués d'électrons sur des orbitales π plus réactives.

Le **Tableau 4** recense les voies réactionnelles du radical CN respectivement en présence du CH₄, du C₂H₆ et du C₃H₈ reportées par Balla et *al.*. Ces auteurs ont observés les produits de ces réactions à l'ambiante par spectroscopie à diode laser accordable à l'exception du CH₃NC qui présente un signal trop faible approximativement d'un facteur deux par rapport au signal de HCN [32]. Les réactions CN+C₃H₈ donnant lieu à un cyanoéthyle C₂H₅CN et un cyanoacétyle CH₃CN paraissent les plus exothermiques.

² La méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une combinaison linéaire des orbitales atomiques.

Réaction	$\Delta H(300\text{ K}) / \text{kcal.mol}^{-1}$
$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCN}$	-16,5
$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{H}$	-12,0
$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HNC}$	-6,0
$\text{CN} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{NC} + \text{H}$	5,0
$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CN} + \text{CH}_3$	-27,5
$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCN}$	-22,0
$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{H}$	-14,0
$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HNC}$	-12,0
$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{NC} + \text{CH}_3$	-11,0
$\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NC} + \text{H}$	2,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{CN}$	-30,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{CH}_3$	-27,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HCN}$	-26,3
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HCN}$	-22,9
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN} + \text{H}$	-18,5
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HNC}$	-16,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN} + \text{H}$	-15,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 + \text{HNC}$	-13,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{NC} + \text{CH}_3$	-11,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{NC}$	-14,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NC} + \text{H}$	-1,0
$\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NC} + \text{H}$	2,0

Tableau 4 : Représentation des voies réactionnelles du radical CN avec le méthane CH_4 , l'éthane C_2H_6 et le propane C_3H_8 [32].

La voie de dégradation des hydrocarbures saturés en présence d'un radical CN s'effectue majoritairement par substitution directe d'un site primaire (espèce accrochée sur un carbone terminal) ou d'un site secondaire (espèce accrochée sur un carbone interne) d'hydrogène H sur l'alcane entraînant la formation d'un radical alkyle plus léger et d'un produit nitrile. Pour ce type de réaction, HCN est considéré thermodynamiquement prépondérant par rapport au produit CNH [32,35-37]. L'expression de la voie réactionnelle dominante est donc donnée par l'équation suivante :



Le propane possède six sites primaires et deux sites secondaires d'hydrogène sur lesquels peut s'effectuer la réaction d'arrachement. Etant donné que la constante k dépend des sites d'arrachement et de l'espèce qui arrache l'atome d'hydrogène [32] et que les groupements méthyles CH_3 sont assimilés à des rotateurs libres autour de la liaison C-C respective, on peut émettre l'hypothèse que l'arrachement d'un hydrogène au propane par le radical CN est plus facilement effectué sur un site secondaire dont l'hydrogène serait plus labile. A notre connaissance, les rapports de branchement des produits HCN et CNH obtenus par abstraction de l'hydrogène n'ont pas été déterminés.

VIII.2. Réaction $\text{CN}+\text{C}_3\text{H}_6$

La réaction de $\text{CN}+\text{C}_3\text{H}_6$ a été explorée sur une gamme de température T comprise entre 300 et 1187,5 K à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire (voir **Tableau 5**).

T	M	$[M]$	$[\text{C}_3\text{H}_6]$	Nombre de points	K
K		$10^{16} \text{ molécule.cm}^{-3}$	$10^{14} \text{ molécule.cm}^{-3}$		$10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule.s}^{-1}$
300	N_2	11,46	0,93 – 4,64	9	$3,30 \pm 0,42^a$
391	N_2	8,77	0,36 – 3,54	10	$2,69 \pm 0,28$
446,5	N_2	7,82	0,31 – 4,18	10	$2,28 \pm 0,26$
543	N_2	6,34	0,00 – 2,76	12	$2,27 \pm 0,21$
667	N_2	3,50	0,16 – 1,56	8	$1,95 \pm 0,23$
680	N_2	3,52	0,00 – 1,52	9	$1,87 \pm 0,24$
743	N_2	4,69	0,00 – 1,28	8	$1,90 \pm 0,19$
816	Ar	3,30	0,00 – 1,28	9	$1,72 \pm 0,26$
858	Ar	3,14	0,08 – 7,91	9	$1,94 \pm 0,26$
911	Ar	2,94	0,07 – 0,68	9	$1,90 \pm 0,25$
913	Ar	2,95	0,07 – 0,96	9	$1,91 \pm 0,23$
935	Ar	2,90	0,05 – 0,75	8	$1,49 \pm 0,17$
1089	Ar	2,50	0,06 – 0,84	9	$2,08 \pm 0,19$
1122,5	Ar	2,42	0,06 – 0,78	8	$1,89 \pm 0,22$
1187,5	Ar	2,29	0,05 – 0,73	9	$1,46 \pm 0,19$

^a incertitude correspondant aux erreurs statistiques (95%) et aux erreurs systématiques (10%).

Tableau 5 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux des constantes k associées à l'incertitude de Student et impliquant la réaction $\text{CN}+\text{C}_3\text{H}_6$ sur une gamme de température T allant de 300 à 1187,5 K.

Y sont indiqués la nature et la concentration du gaz porteur M , la concentration du propène C_3H_6 , le nombre de points utilisés pour extraire la constante k associée à une incertitude calculée à l'aide de la loi statistique de Student expliquée dans le paragraphe VII. La **Figure 11** présente l'évolution de la constante k de la réaction $CN + C_3H_6$ sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1187,5 K. La comparaison des mesures obtenues lors de cette étude avec celles recensées dans la base NIST montre que nos résultats sont en meilleur accord avec les mesures publiées par Butterfield et *al.* sur un rang de température allant de 297 à 673 K [41]. Les mesures de Butterfield et *al.* ont été réalisées dans un réacteur à chauffage ohmique à écoulement continu couplé à la technique PLP-LIF pour générer des radicaux CN par photodissociation du gaz précurseur ICN à 248 nm. Nous n'avons pu mettre à jour la raison de la surestimation des valeurs k mesurées par Herbert et *al.* [42].

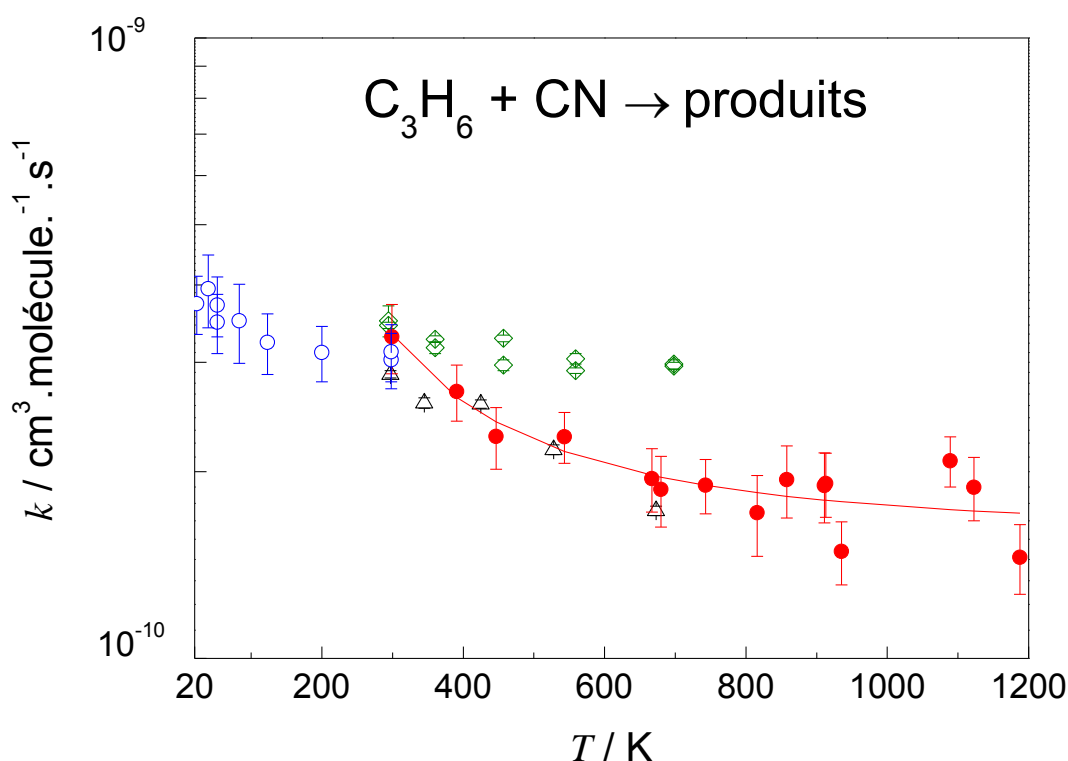


Figure 11 : Evolution de la constante k de vitesse globale de la réaction $CN + C_3H_6$ qui s'étend sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1187,5 K. Les résultats obtenus à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire sont représentés par des disques en rouge (•). La courbe en rouge caractérise la courbe d'ajustement de nos mesures. Les mesures k correspondant aux symboles suivants cercles en bleu (○), triangles vides en noir (Δ) et losanges vides en vert (◇) ont été respectivement réalisées par Moralès et *al.* à $T=23-298$ K [33], Butterfield et *al.* à $T=297-673$ K [41] et Herbert et *al.* à $T=298-698$ K [42].

La cohérence des mesures obtenues à l'aide de notre dispositif a permis d'étendre la gamme de température jusqu'à 1187,5 K pour la réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_6$. L'observation de la **Figure 11** semble témoigner d'une dépendance négative de la température sur la constante k ce qui se traduit par un comportement non Arrhénius.

Le modèle de type Arrhénius modifié s'avère le plus approprié pour ajuster raisonnablement nos résultats sur un intervalle de température allant de 300 à 1187,5 K. L'expression modélisée dans nos conditions s'écrit sous la forme suivante :

$$k(T) = 1,02 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{298\text{K}} \right)^{0,16} \exp \left(\frac{354\text{K}}{T} \right) \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VIII.2-1})$$

En utilisant l'équation VIII.2-1, les valeurs k valent $3,32 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K et $1,72 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1000 K. La théorie simplifiée des collisions (voir paragraphe II.1) estime des valeurs de taux de collision égales à $2,08 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 300 K et $3,80 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 1000 K. Les valeurs générées par cette théorie sont en désaccord avec celles de la constante k obtenues à 300 K et à 1000 K ce qui justifie les limites de la théorie simplifiée des collisions.

En comparant les valeurs k de la réaction impliquant le radical CN et une série d'espèces deutérées dérivées du propène ($\text{CD}_3\text{C}_2\text{H}_3$ et C_3D_6), Butterfield et *al.* [41] ont suggéré que la réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_6$ procède majoritairement par addition du radical CN sur la double liaison π et qu'elle est légèrement plus rapide que la réaction $\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_4$ (éthylène) en raison de l'effet inductif³ donneur d'électron du groupement méthyle présent sur le C_3H_6 . Gannon et *al.* [43] ont mesuré des rapports de branchement et la cinétique de réaction du radical CN avec une série d'alcènes tels que le propène à 195 et à 298 K en utilisant le mécanisme de Stern-Volmer⁴ et la méthode PLP-LIF. Dans leurs expériences, le radical CN est produit par photolyse du précurseur ICN à 248 nm et l'hydrogène produit sondé à 121,6 nm. Ils ont proposé un schéma cinétique composé de quatre chemins réactionnels du radical CN en présence du C_3H_6 et marqué par le passage par une espèce intermédiaire identifiée par le radical cyanopropyle CNC_3H_6 (voir **Figure 12**).

³ L'effet inductif consiste en la propagation d'une polarisation électronique au fil des liaisons chimiques, due à la différence d'électronégativité des différents éléments liés entre eux.

⁴ Le mécanisme de Stern-Volmer fait référence à la stabilisation par collision (réaction de quenching) d'un intermédiaire excité synthétisé dans un système photochimique.

L'observation de la **Figure 12** montre que les quatre voies compétitives sont respectivement caractérisées par une stabilisation du radical cyanopropyle CNC_3H_6 à la suite d'une collision avec une autre espèce M , deux substitutions et une élimination. La réaction conduisant à l'élimination d'un hydrogène H par le radical CN sur le C_3H_6 ($H_r = -149 \text{ kJ.mol}^{-1}$) semble être plus favorable que les autres voies, en particulier la substitution du radical CH_3 remplacé par le radical CN ($H_r = -130 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ce qui s'explique par l'instabilité et les effets stériques du groupement méthyle. Gannon *et al.* [43] ont construit un diagramme de variation d'enthalpie à 0 K de quatre voies réactionnelles du mécanisme $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_6$ à l'aide des calculs de chimie quantique basés sur la méthode DFT B3LYP (théorie de la fonctionnelle de densité) et la base d'orbitales atomiques 6-311+G(3df,2p) (voir la **Figure 13**).

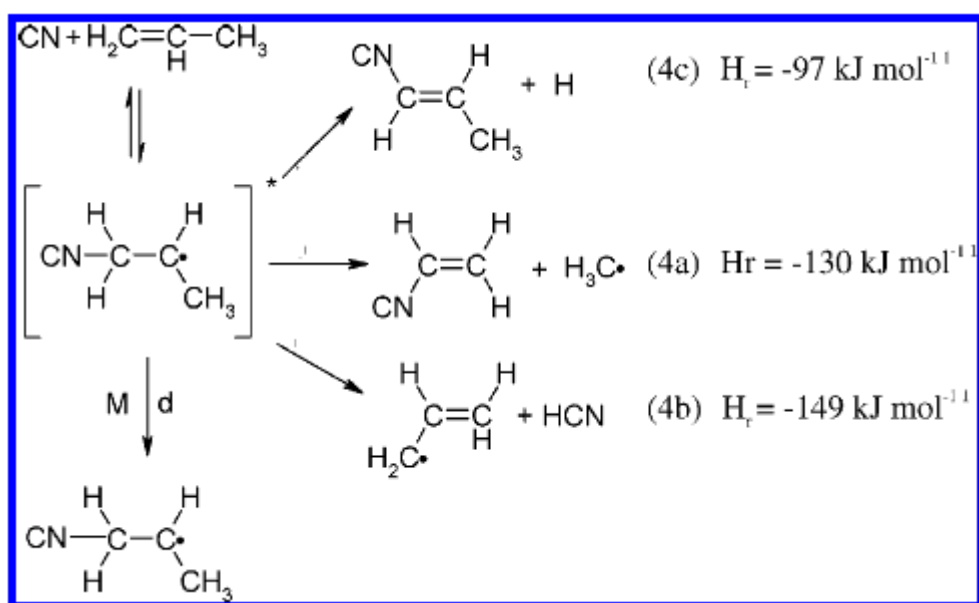


Figure 12 : Représentation du schéma cinétique composé de quatre chemins réactionnels du radical CN interagissant avec le C_3H_6 et marqué par le passage par une espèce intermédiaire identifiée par le radical cyanopropyle CNC_3H_6 [43].

Ce mécanisme est marqué par le passage des espèces intermédiaires et des états de transition. Par exemple, l'addition du radical CN sur un carbone terminal du C_3H_6 conduit au radical 1-cyanopropyle (espèce intermédiaire Int1) alors que l'addition du radical CN sur un carbone central du C_3H_6 conduit au 2-cyanopropyle (espèce intermédiaire Int1a). Int1 réagit selon trois voies réactionnelles différentes. La première voie concerne une isomérisation par déplacement d'un hydrogène via l'état de transition TS1a pour générer le radical $\text{NCCHCH}_2\text{CH}_3$ (espèce intermédiaire Int2a). Int2a peut subir soit une élimination du groupement méthyle CH_3 via l'état de transition TS2a(i) pour former le cyanoéthène (produit P1), soit une élimination d'un hydrogène via l'état de transition TS2a(ii) pour former le cyanopropène (produit P2). La deuxième voie

correspond à une isomérisation via l'état de transition TS1b pour former l'espèce intermédiaire Int2b. L'élimination du HCN sur l'Int2b via l'état de transition TS2b conduit au produit radicalaire P3. La troisième voie est une élimination d'un hydrogène via l'état de transition TS1c pour former le produit P2.

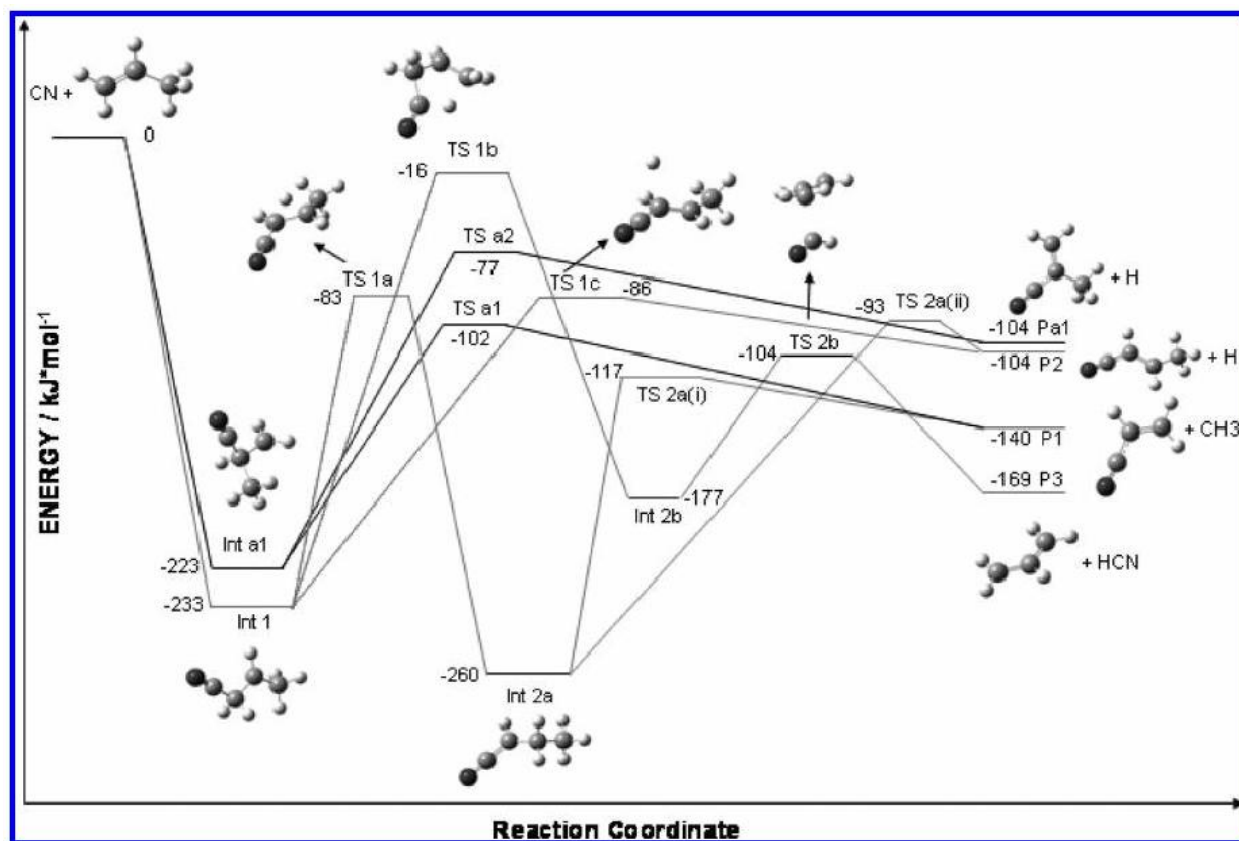


Figure 13 : Diagramme des variations d'enthalpie à 0 K de la réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_6$ [43]. Les acronymes Int, TS et P correspondent respectivement aux espèces intermédiaires, aux états de transition et aux produits.

L'étape déterminante est le passage de l'espèce intermédiaire Int1 au produit P2 parce qu'à ce niveau c'est la plus grande différence d'énergie entre l'état initial et l'état de transition TS1c. La voie conduisant au HCN est exothermique de $169 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que celles des voies conduisant respectivement à la formation des radicaux H et CH_3 sont estimées à $104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et à $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. D'un point de vue énergétique, les résultats du diagramme montre que les réactions de substitution sont minoritaires comparativement à la réaction d'élimination. De plus, ces auteurs ont montré que les constantes de vitesse mesurées et calculées pour chaque voie réactionnelle sont dépendantes de la pression entre 2 et 200 torr à basse température alors que les expériences antérieures effectuées par Herbert et *al.* [42] n'ont montré aucune influence de la pression sur la

constante k autour d'une gamme de pression allant de 10 à 100 torr et d'un rang de température allant de 298 à 698 K. Cette dépendance peut s'expliquer par une influence de la pression sur les états de transition présents dans chaque voie réactionnelle [43].

Récemment, Trevitt et *al.* [44,45] ont détecté les produits de la réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_6$ dans un gaz vecteur typiquement de l'argon ou de l'hélium à l'ambiante et à 4 torr au moyen de la spectrométrie de masse à temps de vol assisté par le rayonnement synchrotron (Synchrotron Photoionization Mass Spectrometry – SPIMS) comme source de photoionisation à Berkeley et concaténé par un module de multiplexage qui consiste en la lecture de plusieurs détecteurs par une même chaîne d'acquisition [44,46]. La spectrométrie de masse associée à un système de prélèvement approprié est une technique extrêmement sensible et précise qui présente l'avantage de suivre aussi bien la consommation d'un réactif radicalaire ou moléculaire que la formation d'un produit de même nature. L'échantillonnage des espèces s'effectue en continu à l'aide d'un cône en quartz produisant un jet effusif suivi d'un écorceur. En pénétrant dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, les espèces échantillonnées sont photo-ionisées par le rayonnement synchrotron dont l'énergie des photons est comprise entre 9,8 et 11,5 eV pour l'étude de Trevitt et *al.* [44,45]. Les ions créés sont focalisés à l'aide de lentilles électrostatiques à l'entrée du séparateur puis séparés en fonction du rapport de leur masse sur charge (m/z). Le courant ionique du séparateur est dirigé vers le détecteur (multiplicateur d'électrons) pour être encodé et amplifié. L'intensité du courant est proportionnelle à la concentration des ions. L'identification de la structure moléculaire des espèces intervenantes dans le mécanisme réactionnel et les précurseurs des ions détectés s'effectue par analyse du spectre de masse. Au travers de cette technique de détection, Trevitt et *al.* ont estimé le rapport de branchement du cyanoéthène CH_2CHCN généré lors de la substitution du groupement CH_3 par le radical CN égale à $59 \pm 15\%$ et celui du cyanopropène $\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$ produit lors de la substitution de l'hydrogène par le radical CN égale à $41 \pm 10\%$. Le spectre de masse du $\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$ fait ressortir la composition de deux isomères dominants en quantité égale : $50 \pm 24\%$ pour le 1-cyanopropène et $50 \pm 12\%$ pour le 3-cyanopropène (voir **Figure 14**).

En remplaçant le groupement CH_3 par un groupement deutéré CD_3 sur le C_3H_6 , Trevitt et *al.* [45] ont montré que le produit $\text{CH}_2\text{CHCD}_2\text{CN}$ de la réaction $\text{CN} + \text{CH}_2\text{CHCD}_3$ prédomine car son rapport m/z est évalué à 69% (voir **Figure 15**) ce qui montre la présence importante du 3-cyanopropène par rapport aux deux autres isomères. La détection du produit HCN formé par arrachement direct d'un hydrogène sur le C_3H_6 reste imperceptible.

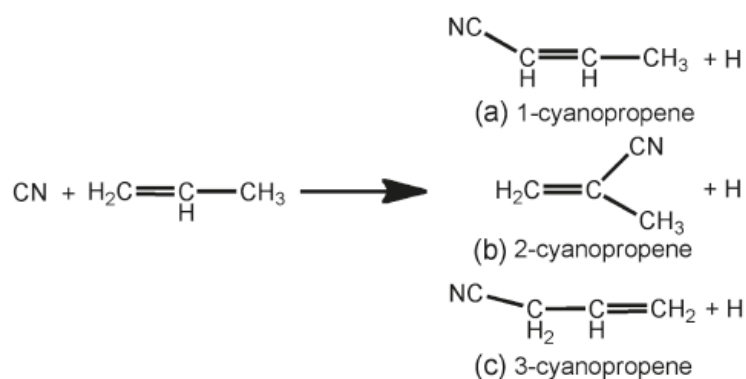


Figure 14 : Représentation des trois chemins réactionnels impliquant la substitution de l'hydrogène H par le radical CN sur le C₃H₆ [45].

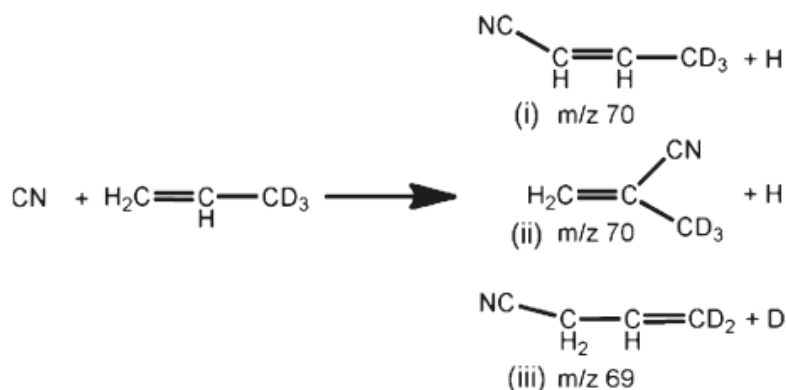


Figure 15 : Représentation des trois chemins réactionnels impliquant la substitution de l'hydrogène H ou du deutérium D par le radical CN sur le CH₂CHCD₃ [45].

VIII.3. Réaction CN+C₃H₄

La campagne de mesures se poursuit avec l'investigation de la cinétique de réaction de CN+C₃H₄ sur une gamme de température T allant de 300 à 1187,5 K (voir **Tableau 6**).

La **Figure 16** présente l'évolution de la constante k de la réaction CN+C₃H₄ sur une gamme de température T allant de 15 à 1187,5 K. La comparaison des mesures publiées par Butterfield et al. [41] sur une gamme de température allant de 297 à 673 K indique un bon accord avec nos mesures. Cette cohérence a permis d'étendre la gamme de température jusqu'à 1187,5 K pour la réaction CN+C₃H₄. L'observation de la **Figure 16** semble témoigner d'une dépendance négative de la température sur la constante k ce qui se traduit par un comportement non Arrhénius légèrement moins marqué que celui de la réaction CN+C₃H₆.

T	M	$[M]$	$[C_3H_4]$	Nombre de points	K
K		10^{16} molécule.cm ⁻³	10^{14} molécule.cm ⁻³		10^{-10} cm ³ .molécule.s ⁻¹
300	N ₂	11,46	0,49 – 4,89	10	$3,96 \pm 0,42^a$
391	N ₂	8,77	0,18 – 3,63	10	$3,66 \pm 0,39$
446,5	N ₂	5,39	0,00 – 2,03	10	$3,25 \pm 0,38$
543	N ₂	6,34	0,12 – 2,44	10	$3,54 \pm 0,36$
667	N ₂	5,14	0,00 – 2,26	11	$2,85 \pm 0,32$
680	N ₂	4,69	0,15 – 2,90	8	$3,74 \pm 0,38$
743	N ₂	3,22	0,00 – 1,12	8	$3,25 \pm 0,30$
858	Ar	3,14	0,14 – 1,00	8	$2,67 \pm 0,38$
911	Ar	2,94	0,07 – 0,93	8	$2,07 \pm 0,29$
913	Ar	2,95	0,07 – 0,93	9	$2,11 \pm 0,26$
935	Ar	2,90	0,06 – 0,85	8	$1,89 \pm 0,23$
1089	Ar	2,50	0,12 – 0,84	8	$2,10 \pm 0,21$
1122,5	Ar	2,42	0,06 – 0,82	8	$1,66 \pm 0,17$
1187,5	Ar	2,28	0,05 – 0,77	9	$1,80 \pm 0,21$

^a incertitude correspondant aux erreurs statistiques (95%) et aux erreurs systématiques (10%).

Tableau 6 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux des constantes k associées à l'incertitude de Student et impliquant la réaction $CN+C_3H_4$ sur une gamme de température T allant de 300 à 1187,5 K.

Le modèle de type Arrhénius modifié s'avère le plus approprié pour ajuster raisonnablement nos résultats sur un intervalle de température allant de 300 à 1187,5 K. L'expression modélisée dans nos conditions s'écrit sous la forme suivante :

$$k(T) = 2,03.10^{-9} \left(\frac{T}{298K} \right)^{-1,48} \exp \left(\frac{-501K}{T} \right) \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (\text{VIII.3-1})$$

En utilisant l'équation VIII.3-1, les valeurs k valent $0,84.10^{-10}$ cm³.molécule.s⁻¹ à 300 K et $1,31.10^{-10}$ cm³.molécule.s⁻¹ à 1000 K. La théorie simplifiée des collisions (voir paragraphe II.1) estime des valeurs de taux de collision égales à $2,19.10^{-10}$ cm³.molécule.s⁻¹ pour 300 K et $4,00.10^{-10}$ cm³.molécule.s⁻¹ pour 1000 K. Les valeurs générées par cette théorie surestiment celles obtenues par un facteur compris entre 2,6 et 3 sur toute la gamme.

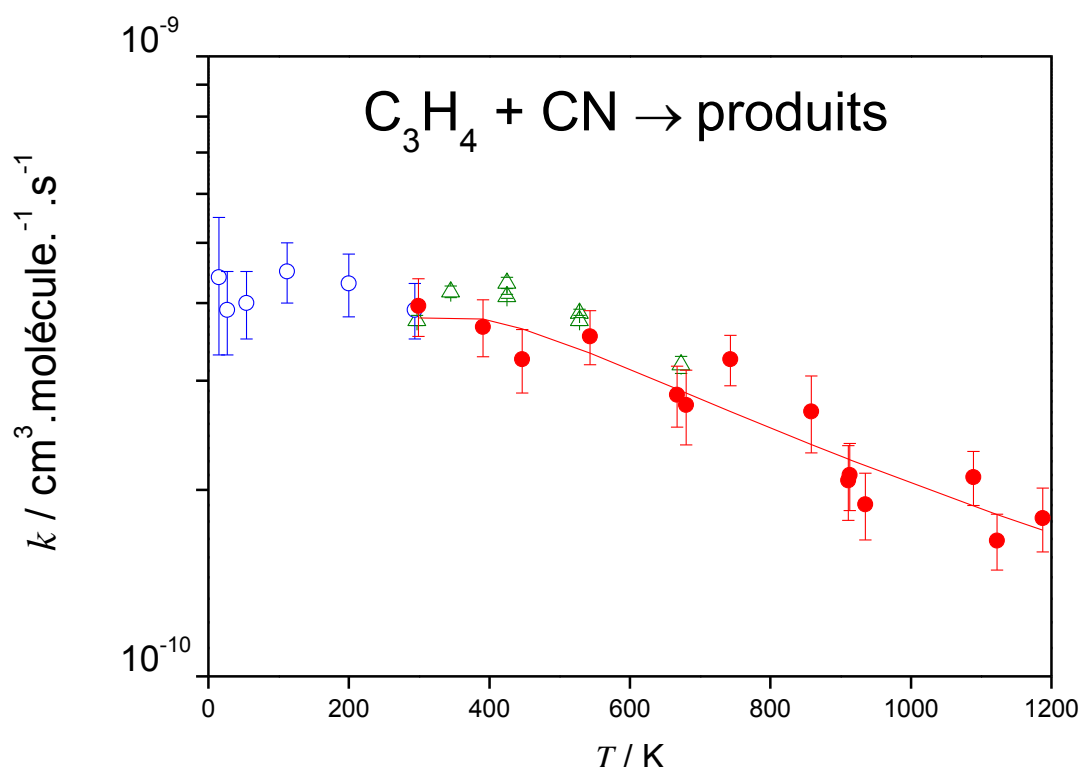


Figure 16 : Evolution de la constante k de vitesse globale de la réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_4$ qui s'étend sur une gamme de température T comprise entre 15 et 1187,5 K. Les résultats obtenus à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire sont représentés par des disques en rouge (●). La courbe en rouge caractérise la courbe d'ajustement de nos mesures. Les mesures k correspondant aux symboles suivants cercles en bleu (○) et triangles vides en vert (△) ont été respectivement réalisées par Carty et *al.* à $T=15-295$ K [50] et Butterfield et *al.* à $T=297-673$ K [41].

Balucani et *al.* [47,48] ont étudié la dynamique réactionnelle de la réaction $\text{CN} + \text{C}_3\text{H}_4$ en couplant leurs données générées par la technique des faisceaux moléculaires croisés avec des calculs de chimie quantique basés sur la méthode DFT B3LYP et la base d'orbitales atomiques 6-311G-(d,p). La technique des faisceaux moléculaires croisés consiste à obtenir des informations microscopiques telles que les sections efficaces intégrales et différentielles sur des collisions bimoléculaires réactives aux très faibles énergies de collision et d'en extraire des constantes de vitesse globale de réaction ainsi que des rapports de branchement des différentes voies de réactions possibles en faisant varier les vitesses des faisceaux moléculaires et l'angle de croisement des faisceaux typiquement entre 20 et 90°. En pratique, des diaphragmes appropriés tels qu'un écorceur et un collimateur sont positionnés à la suite dans la zone d'expansion supersonique afin de créer le faisceau moléculaire [49]. La **Figure 17** présente un diagramme de

variation d'enthalpie à 0 K des quatre voies réactionnelles du mécanisme $\text{CN}+\text{C}_3\text{H}_4$ proposés par Balucani et al. [47,48].

Ce mécanisme est marqué par le passage par des espèces intermédiaires et des états de transition. Les quatre voies compétitives sont respectivement caractérisées par deux cyclo-additions du radical CN sur le C_3H_4 et deux substitutions d'un hydrogène remplacé par le radical CN sur le C_3H_4 dont l'une des deux a subi un effet mésomère conduisant à la formation d'un cyanopropyne CHCCH_2CN . Les voies conduisant aux produits CH_2CCHCN et au cyanopropyne sont exothermiques ($\Delta_r H = -86$ et -50 kJ.mol^{-1}) respectivement. La voie conduisant au cyclopropène est endothermique ($\Delta_r H = 14 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

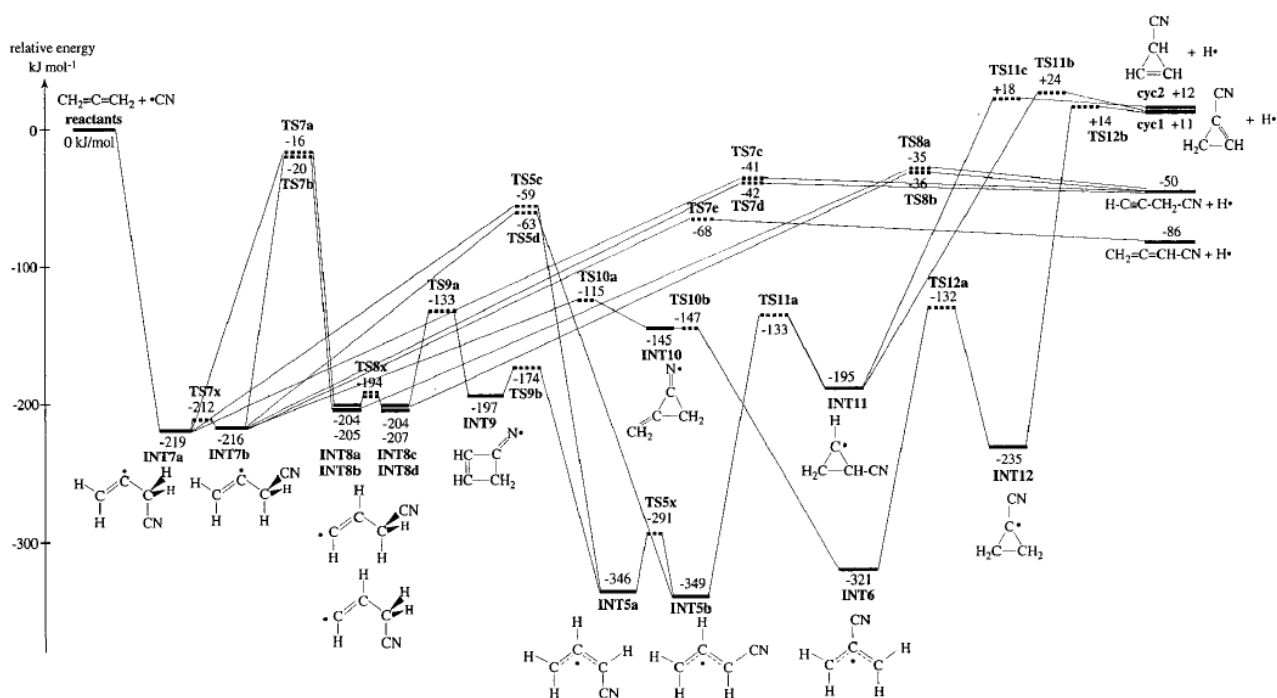


Figure 17 : Diagramme des variations d'enthalpie à 0 K de la réaction $\text{CN}+\text{C}_3\text{H}_4$ [48]. Les acronymes INT et TS correspondent respectivement aux espèces intermédiaires et aux états de transition.

D'un point de vue énergétique, le diagramme montre que la réaction formant du cyanopropyne CHCCH_2CN par substitution est favorable comparativement aux trois réactions. L'expression de la voie réactionnelle dominante est donc donnée par l'équation suivante :



VIII.4. Réaction CN+1,3-C₄H₆

Le **Tableau 7** rassemble les résultats expérimentaux de la constante k de la réaction CN+1,3-C₄H₆ sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K, la nature et la concentration du gaz porteur M , la concentration du 1,3-butadiène, le nombre de points utilisés pour extraire la constante k associée à une incertitude calculée à l'aide de la loi statistique de Student expliquée dans le paragraphe VII.

T	M	$[M]$	$[1,3\text{-C}_4\text{H}_6]$	Nombre de points	K
K		10^{16} molécule.cm ⁻³	10^{14} molécule.cm ⁻³		10^{-10} cm ³ .molécule.s ⁻¹
300	Ar	9,70	0,00 – 2,23	10	$4,67 \pm 0,65^a$
442	Ar	7,76	0,00 – 0,86	8	$4,13 \pm 0,50$
524	Ar	6,62	0,00 – 0,87	9	$4,00 \pm 0,51$
614	Ar	5,65	0,00 – 0,88	10	$3,51 \pm 0,41$
701	Ar	4,98	0,00 – 0,71	8	$3,58 \pm 0,61$
717,5	Ar	4,91	0,00 – 0,75	9	$3,62 \pm 0,45$
726	Ar	4,73	0,00 – 0,69	10	$3,80 \pm 0,41$
744	Ar	7,68	0,00 – 0,80	9	$3,77 \pm 0,37$
745	Ar	4,63	0,00 – 0,72	9	$3,70 \pm 0,42$
872	Ar	3,97	0,44 – 0,62	9	$3,72 \pm 0,46$
872	Ar	4,01	0,00 – 0,62	9	$3,52 \pm 0,37$
918	Ar	3,83	0,00 – 0,59	10	$3,33 \pm 0,38$
993	N ₂	2,33	0,00 – 0,51	9	$3,32 \pm 0,37$
1002	N ₂	2,31	0,00 – 0,53	9	$3,06 \pm 0,33$
1014	Ar	3,48	0,00 – 0,54	10	$2,98 \pm 0,37$
1036	Ar	3,43	0,00 – 0,53	9	$2,80 \pm 0,27$

^a incertitude correspondant aux erreurs statistiques (95%) et aux erreurs systématiques (10%).

Tableau 7 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux des constantes k associées à l'incertitude de Student et impliquant la réaction CN+1,3-C₄H₆ sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K.

La **Figure 18** présente l'évolution de la constante k de la réaction CN+1,3-C₄H₆ sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1036 K. La comparaison des mesures publiées par Butterfield et *al.* [41] sur une gamme de température allant de 297 à 740 K montre un bon accord

avec nos mesures. Cette cohérence a permis d'étendre la gamme de température jusqu'à 1036 K pour la réaction $\text{CN} + 1,3\text{-C}_4\text{H}_6$. La détermination de la constante k pour cette réaction qui s'étend sur une très large gamme de température laisse apparaître une forme de dépendance en température assez inhabituelle avec un maximum proche de l'ambiante. En effet, les courbes d'évolution de la constante k en fonction de la température adoptent un comportement non Arrhenius très marqué en dessous de 300 K puis tendent sensiblement vers un comportement Arrhenius au-delà de 300 K.

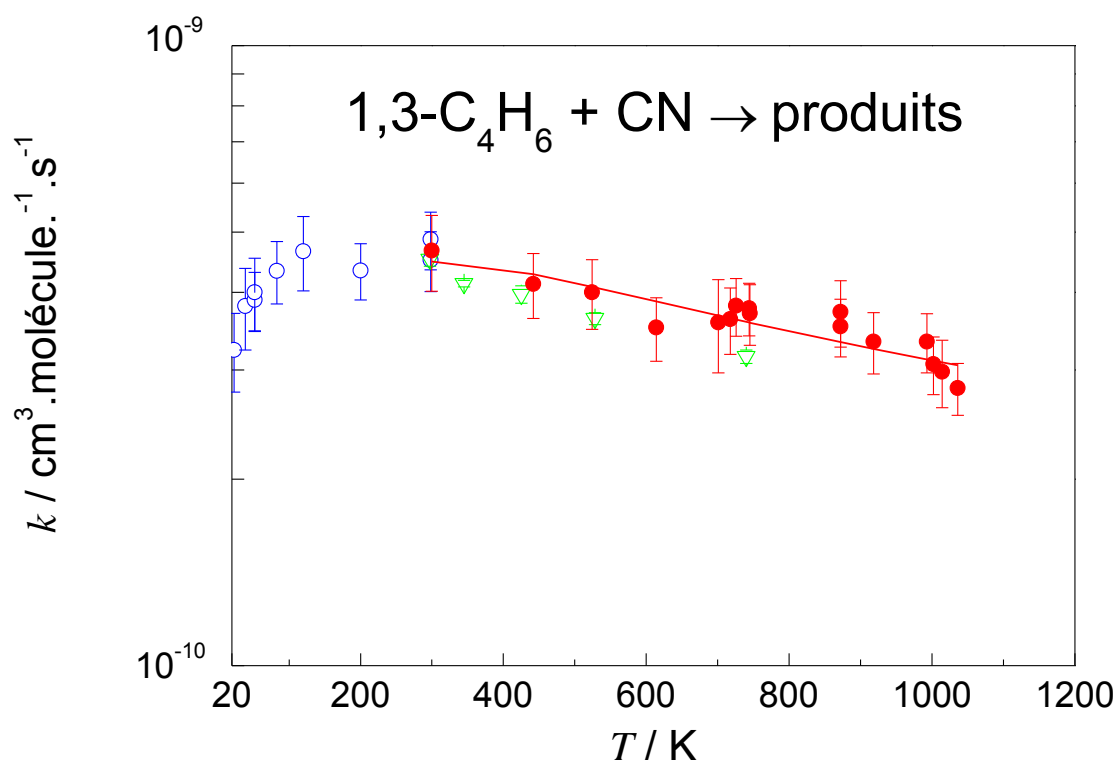


Figure 18 : Evolution de la constante k de vitesse globale de la réaction $\text{CN} + 1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ qui s'étend sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1036 K. Les résultats obtenus à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire sont représentés par des disques en rouge (•). La courbe en rouge caractérise la courbe d'ajustement de nos mesures. Les mesures k correspondant aux symboles suivants cercles en bleu (○) et triangles vides en vert (△) ont été respectivement réalisées par Moralès et *al.* à $T=15\text{-}295$ K [51] et Butterfield et *al.* à $T=297\text{-}740$ K [41].

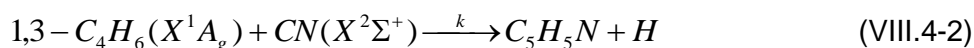
Le modèle de type Arrhénius modifié s'avère le plus approprié pour ajuster raisonnablement nos résultats produits sur un intervalle de température allant de 300 à 1036 K. L'expression modélisée dans nos conditions s'écrit sous la forme suivante :

$$k(T) = 9,36.10^{-10} \left(\frac{T}{298K} \right)^{-0,73} \exp \left(\frac{-219K}{T} \right) \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad (\text{VIII.4-1})$$

En utilisant l'équation VIII.4-1, les valeurs de la constante k valent $4,48.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 300 K et $3,22.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 1000 K. La théorie simplifiée des collisions (voir paragraphe II.1) estime des valeurs de taux de collision égales à $2,95.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour 300 K et $5,39.10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour 1000 K. Les valeurs générées par cette théorie sont en désaccord avec celles de la constante k obtenues à 300 K et à 1000 K ce qui justifie les limites de la théorie simplifiée des collisions.

Les expériences en faisceaux moléculaires croisés associées à des calculs théoriques (méthode DFT B3LYP/cc-pVTZ) de structures électroniques pour déterminer la nature des produits de la réaction $\text{CN} + 1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ effectuées par Moralès et *al.* [51] ont révélé que cette réaction conduit uniquement à la formation d'isomères en $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ et à la libération d'un hydrogène. La **Figure 19** présente le diagramme de la réaction de $\text{CN} + 1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ proposé par Moralès et *al.* [51] et calculé à 0 K.

Cette réaction semble s'opérer selon un mécanisme d'addition du radical CN sur le carbone terminal impliqué dans une double liaison ce qui conduit à un premier état intermédiaire à partir duquel différents chemins réactionnels deviennent possibles. La voie conduisant au 1-cyano-1,3-butadiène $\text{CH}_2(\text{CH})_3\text{CN}$ est exothermique de 91 kJ.mol^{-1} soit la moitié de la voie conduisant à la formation du pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (185 kJ.mol^{-1}). D'un point de vue énergétique, les résultats du diagramme montrent que la voie de cycloaddition du radical CN sur le $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ est favorable par rapport à la deuxième voie. L'expression de la voie réactionnelle dominante est donc donnée par l'équation suivante :



Selon les auteurs de l'étude, le calcul des rapports de branchement à basse température prédit la production d'une fraction de pyridine, composé hétérocyclique, entre 0,1 et 6%.

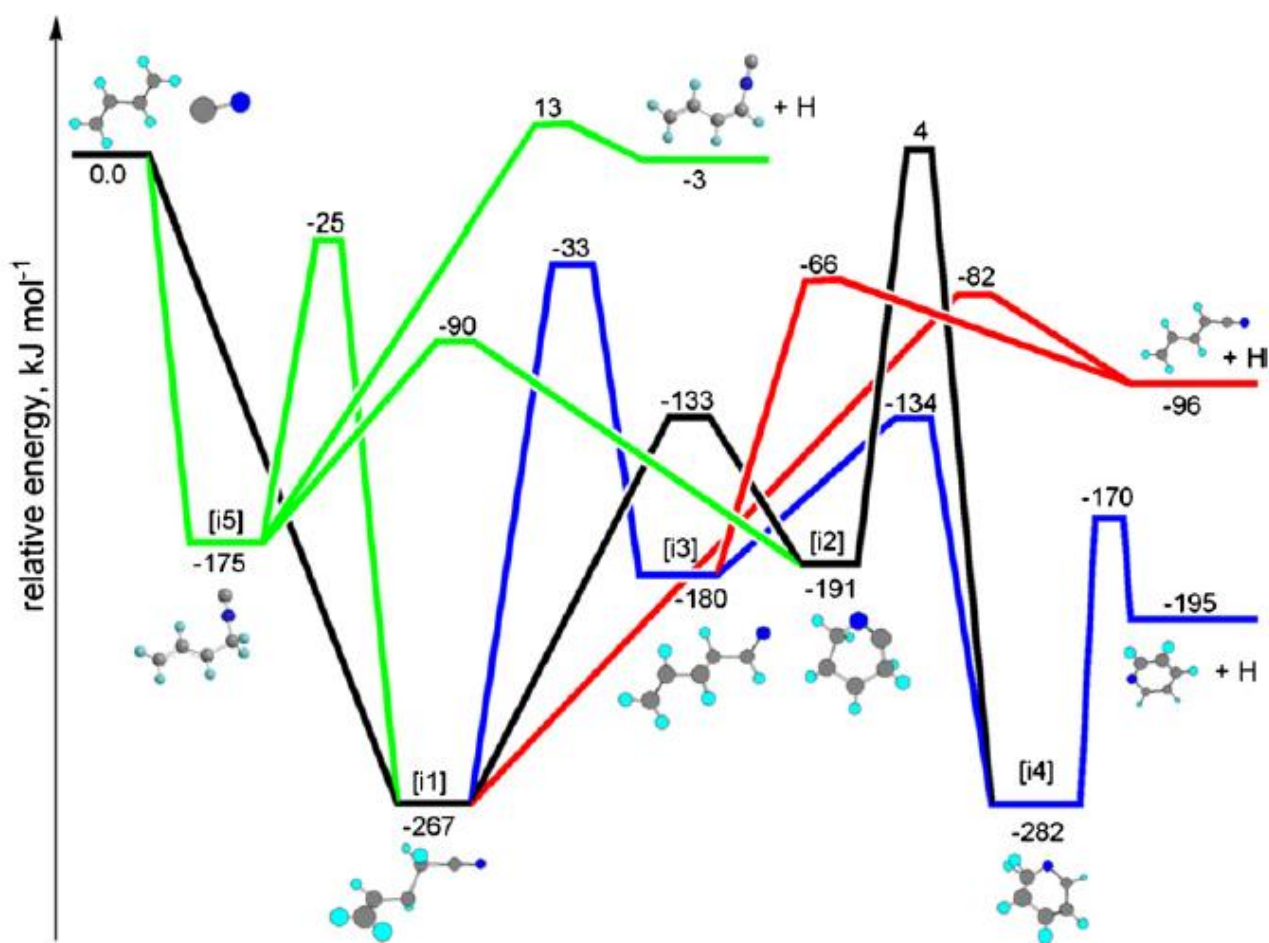


Figure 19 : Diagramme des variations d'enthalpie à 0 K de la réaction CN+1,3-C₄H₆ [51]. Les espèces intermédiaires se repèrent par le symbole « [i] ».

Des études menées par Charnley et *al.* [52] portant sur l'observation des hétérocycles azotés en particulier la pyridine dans l'enveloppe circumstellaire des étoiles AGB carbonées comme IRC+10216, CRL 618 et CRL 268 restent cependant sans succès. L'identification de ces espèces, susceptibles d'être synthétisées dans les couches optiquement épaisses de ces enveloppes à haute température avant d'être détruites par les photons UV présents en abondance croissante lors des phases de mouvement de perte masse des étoiles AGB, nécessite l'emploi d'instruments à plus haute résolution spatiale.

VIII.5. Réaction CN+1-C₄H₆

Le **Tableau 8** rassemble les résultats expérimentaux de la constante k de la réaction CN+1-C₄H₆ sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K, la nature et la concentration du gaz porteur M , la concentration du 1-butyne 1-C₄H₆, le nombre de points utilisés pour extraire la constante k associée à une incertitude calculée à l'aide de la loi statistique de Student expliquée dans le paragraphe VII.

T	M	$[M]$	$[1\text{-C}_4\text{H}_6]$	Nombre de points	K
K		10^{16} molécule.cm ⁻³	10^{14} molécule.cm ⁻³		10^{-10} cm ³ .molécule.s ⁻¹
300	Ar	11,28	0,00 – 2,01	8	$4,67 \pm 0,50^a$
442	Ar	7,64	0,00 – 1,20	9	$4,03 \pm 0,44$
524	Ar	6,49	0,00 – 0,87	8	$4,67 \pm 0,65$
614	Ar	5,56	0,00 – 0,74	9	$3,79 \pm 0,39$
701	Ar	4,91	0,11 – 0,76	8	$3,60 \pm 0,43$
726	Ar	4,75	0,00 – 0,74	9	$3,75 \pm 0,39$
745	Ar	4,63	0,00 – 0,62	8	$3,80 \pm 0,39$
814	N ₂	2,86	0,44 – 0,74	9	$2,87 \pm 0,34$
818	N ₂	2,83	0,00 – 0,62	8	$2,80 \pm 0,31$
872	Ar	3,96	0,00 – 0,71	10	$3,17 \pm 0,40$
918	Ar	3,76	0,00 – 0,69	9	$2,75 \pm 0,29$
941	N ₂	2,46	0,00 – 0,54	9	$2,75 \pm 0,29$
993	N ₂	2,33	0,00 – 0,51	9	$2,59 \pm 0,29$
1014	Ar	3,41	0,00 – 0,53	9	$3,25 \pm 0,40$
1036	Ar	3,33	0,00 – 0,52	8	$3,37 \pm 0,37$

^a incertitude correspondant aux erreurs statistiques (95%) et aux erreurs systématiques (10%).

Tableau 8 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux des constantes k associées à l'incertitude de Student et impliquant la réaction CN+1-C₄H₆ sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K.

La **Figure 20** présente l'évolution de la constante k de la réaction CN+1-C₄H₆ sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1036 K. A notre connaissance, la réaction CN+1-C₄H₆ à haute température n'est pas connue dans la littérature. Cependant, l'observation de la **Figure 20** montre un bon recouvrement entre notre point mesuré à l'ambiante et celui mesuré par Moralès et al. [33]. La forme de la courbe $k=f(T)$ indique que les valeurs k sont constantes à basse température puis tendent sensiblement vers une dépendance négative en température au-delà de 300 K.

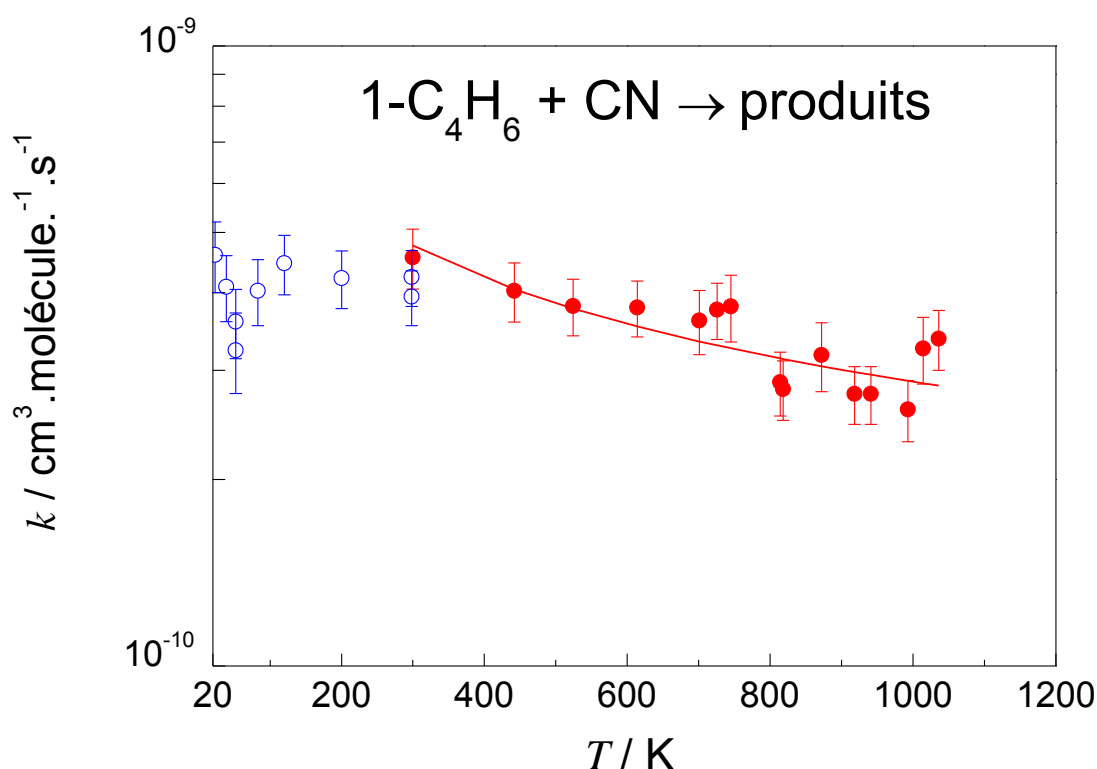


Figure 20 : Evolution de la constante k de vitesse globale de la réaction $\text{CN} + 1\text{-C}_4\text{H}_6$ qui s'étend sur une gamme de température T comprise entre 23 et 1036 K. Les résultats obtenus à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire sont représentés par des disques en rouge (•). La courbe en rouge caractérise la courbe d'ajustement de nos mesures. Les mesures k correspondant aux cercles en bleu (○) ont été réalisées par Moralès et al. à $T=23\text{-}298$ K [33].

Moralès et al. ont proposé une valeur globale moyenne égale à $(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour un intervalle de température allant de 23 à 298 K. Le modèle de type T^m s'avère plus approprié pour ajuster raisonnablement nos résultats produits sur un intervalle de température allant de 300 à 1036 K. L'expression modélisée dans nos conditions s'écrit sous la forme suivante :

$$k(T) = 4,78 \cdot 10^{-10} \left(\frac{T}{298 \text{ K}} \right)^{-0,42} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VIII.5-1})$$

En utilisant l'équation VIII.5-1, les valeurs k valent $4,77 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K et $2,88 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1000 K. La théorie simplifiée des collisions (voir paragraphe II.1) estime des valeurs de taux de collision égales à $2,98 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 300 K et $5,44 \cdot 10^{-10}$

$\text{cm}^3.\text{molécule.s}^{-1}$ pour 1000 K. La théorie des collisions sous-estime la constante de vitesse à 300K d'un facteur 1,6 et la surestime d'un facteur 1,9 à 1000K.

Le diagnostic des produits de la réaction $\text{CN} + 1\text{-C}_4\text{H}_6$ n'a pas été établi quelque soit le domaine de température. Soorkia et *al.* [53] ont néanmoins étudié la nature des produits de la réaction $\text{C}_2\text{H} + 1\text{-C}_4\text{H}_6$ en utilisant la même méthodologie que Trevitt et *al.* [44,45]. Ils ont démontré que cette réaction s'effectue majoritairement par substitution du radical isoélectronique C_2H sur l'un des carbones terminaux du $1\text{-C}_4\text{H}_6$ avec libération de l'hydrogène et du benzène C_6H_6 ($m/z=78$) ou du groupement méthyle CH_3 et du diacétylène C_5H_4 ($m/z=64$). En se basant sur ce travail et sur la similitude des radicaux CN et C_2H , on peut émettre l'hypothèse que le radical CN s'additionne sur l'une des extrémités du $1\text{-C}_4\text{H}_6$ pour former des cyanoalcyne.

VIII.6. Réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$

L'ammoniac NH_3 est abondant dans les enveloppes circumstellaires, jusqu'à à hauteur, par exemple, de 2.10^{-6} par rapport à l'hydrogène moléculaire dans IRC+10216 [54]. Selon Hasegawa, l'abondance de NH_3 est un mystère au regard de sa forte sous-estimation par les modèles de chimie en phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique local (ETL) et hors ETL. Cela montre que notre compréhension sur la chimie circumstellaire est rudimentaire. Le **Tableau 9** rassemble les résultats expérimentaux de la constante k de la réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$ sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K, la nature et la concentration du gaz porteur M , la concentration de l'ammoniac NH_3 , le nombre de points utilisés pour extraire la constante k associée à une incertitude calculée à l'aide de la loi statistique de Student expliquée dans le paragraphe VII.

La **Figure 21** présente l'évolution de la constante k de la réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$ sur une gamme de température T comprise entre 25 et 1036 K. Son examen indique un bon recouvrement à l'ambiante entre notre mesure et celle de Sims et *al.* [55,56]. Sims et *al.* [56] ont étudié la réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$ sur une gamme de température T allant 294 de 761 K à l'aide de la technique PLP-LIF à laquelle le radical CN est généré par photolyse du gaz précurseur NCNO à 532 nm. Nous n'expliquons pas la petite différence entre nos mesures et les leurs.

L'analyse de la constante k pour cette réaction qui s'étend sur une très large gamme de température laisse apparaître une forme de décroissance exponentielle en température typique d'un comportement Arrhenius dans le domaine des basses températures et une forme linéaire

légèrement décroissante dans le domaine des hautes températures. Le modèle de type T^m s'avère plus approprié pour ajuster raisonnablement nos résultats produits sur un intervalle de température allant de 300 à 1036 K. L'expression modélisée dans nos conditions est :

$$k(T) = 3,18 \times 10^{-11} \left(\frac{T}{298K} \right)^{-0,15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VIII.6-1})$$

En utilisant l'équation VIII.6-1, les valeurs k valent $7,45 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K et $8,92 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$ à 1000 K. La théorie simplifiée des collisions (voir paragraphe II.1) estime des valeurs de taux de collision égales à $1,83 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 300 K et $3,34 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$ pour 1000 K. Les valeurs générées par cette théorie surestiment la cinétique de la réaction.

T	M	$[M]$	$[\text{NH}_3]$	Nombre de points	K
K		$10^{16} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$	$10^{14} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$		$10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$
300	Ar	11,67	0,29 – 16,01	9	$3,14 \pm 0,35^a$
442	Ar	7,85	0,31 – 35,33	10	$2,97 \pm 0,33$
524	Ar	6,63	0,33 – 36,78	10	$2,90 \pm 0,33$
614	Ar	5,66	0,06 – 29,73	9	$2,82 \pm 0,31$
701	Ar	5,02	1,42 – 24,40	10	$2,88 \pm 0,31$
726	Ar	4,87	0,18 – 19,80	11	$2,92 \pm 0,32$
745	Ar	4,76	0,18 – 20,16	12	$2,77 \pm 0,30$
872	Ar	4,00	0,39 – 17,83	12	$2,73 \pm 0,31$
918	Ar	3,88	0,18 – 17,21	10	$2,75 \pm 0,28$
1014	Ar	3,56	1,32 – 11,83	8	$2,55 \pm 0,36$
1036	Ar	3,55	0,17 – 15,31	9	$2,50 \pm 0,30$

^a incertitude correspondant aux erreurs statistiques (95%) et aux erreurs systématiques (10%).

Tableau 9 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux des constantes k associées à l'incertitude de Student et impliquant la réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$ sur une gamme de température T allant de 300 à 1036 K.

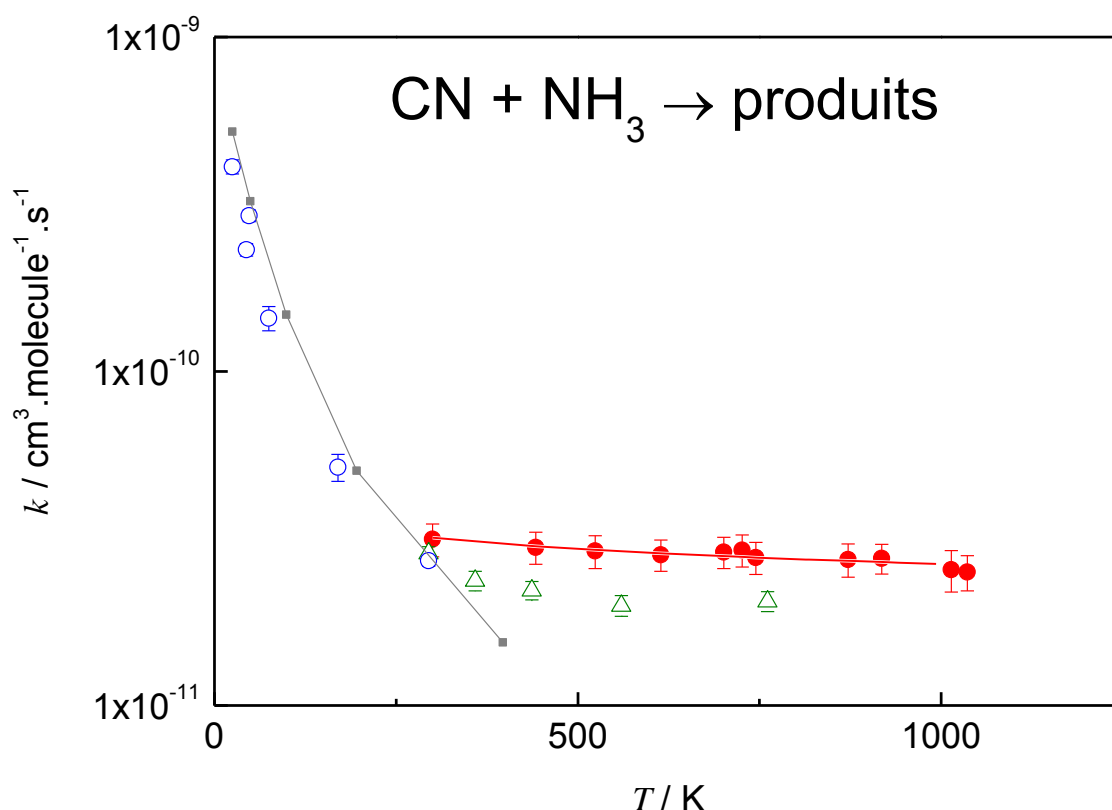


Figure 21 : Evolution de la constante k de vitesse globale de la réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$ qui s'étend sur une gamme de température T comprise entre 25 et 1036 K. Les résultats obtenus à l'aide du nouveau dispositif expérimental du laboratoire sont représentés par des disques rouges (\bullet). La courbe en rouge caractérise la courbe d'ajustement de nos mesures. Les mesures de k correspondant aux symboles suivants cercles bleus (\circ) et triangles verts (\triangle) ont été respectivement réalisées par Sims et *al.* à $T=25\text{-}295$ K [55] et Sims et *al.* à $T=294\text{-}761$ K [56]. Les carrés gris (\blacksquare) correspondent aux calculs de Talbi et Smith à $T=25\text{-}400$ K [57].

Talbi et *al.* [57] ont construit un diagramme de variation d'enthalpie à 0 K des voies réactionnelles du mécanisme $\text{CN} + \text{NH}_3$ à l'aide de la méthode CCSD (Coupled Cluster Singles and Doubles) et la base d'orbitales atomiques 6-311G-(d,p) (voir **Figure 22**). La réaction $\text{CN} + \text{NH}_3$ semble procéder selon un mécanisme d'addition du radical CN sur l'ammoniac ce qui conduit à un premier complexe intermédiaire NCNH_3 ($-39,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) à partir duquel différentes voies réactionnelles deviennent possibles. La voie conduisant au produit HCN est estimée à -87 kJ.mol^{-1} par rapport aux réactants alors que celle des voies conduisant respectivement à la formation du NCNH_2 et du HNC sont estimées à $-42,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et à $-27,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. D'un point de vue énergétique, les résultats du diagramme montre que la voie formant du HCN est favorable comparativement aux

deux autres. L'expression de la voie réactionnelle dominante est donc donnée par l'équation suivante :

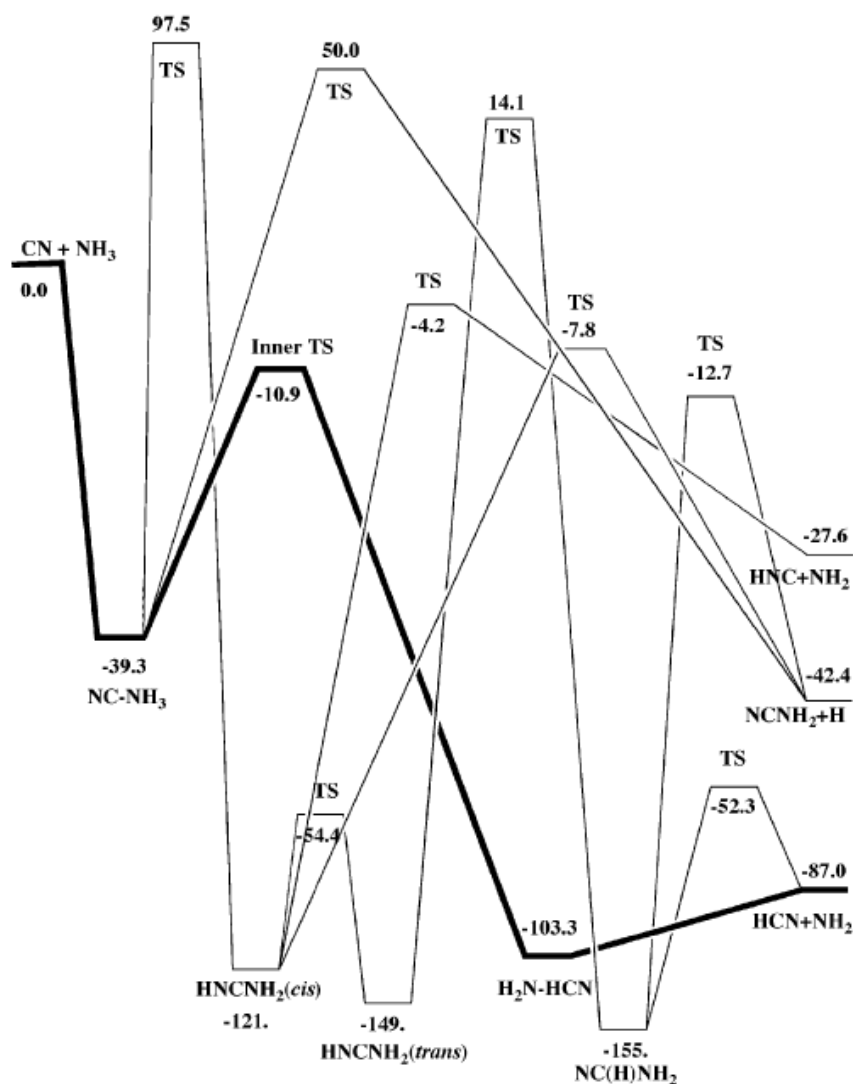


Figure 22 : Diagramme des variations d'enthalpie à 0 K de la réaction $CN+NH_3$ [57].

Blitz et *al.* [58] ont confirmé les résultats théoriques de Talbi et *al.* [57] en mesurant le rapport de branchement des produits $NCNH_2$ et HCN par la technique PLP-LIF. Dans leur dispositif, ils s'attachent à suivre la fluorescence VUV de l'hydrogène. Les mesures sont calibrées sur la réaction $CN+C_2H_2$ qui génère à environ 100% de HC_2CN+H .

Les calculs de chimie quantique de Talbi et Smith [57] combinés au modèle à deux états de transition de Klippenstein génèrent des constantes de vitesse qui sont en bon accord avec les expériences sur la gamme de température entre 25 et 300 K. Il serait très intéressant d'étendre cette étude à plus haute température.

VIII.7. Résumé des résultats obtenus

Le **Tableau 10** présente les paramètres d'Arrhenius ajustés pour chaque réaction étudiée à haute température (équation du type $k(T)=A(T/298\text{ K})^m \exp(-E_a/RT)$).

Réactif	θ	m	E_a/R	T
	$\text{cm}^3 \cdot \text{molécule} \cdot \text{s}^{-1}$		K	
Propane C_3H_8	$5,04 \cdot 10^{-12}$	1,99	-839	300-1187
Propène C_3H_6	$1,02 \cdot 10^{-10}$	0,16	-354	300-1187
Propadiène C_3H_4	$2,03 \cdot 10^{-9}$	-1,48	501	300-1036
1,3-Butadiène $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$	$9,36 \cdot 10^{-10}$	-0,73	219	300-1036
1-Butyne $1\text{-C}_4\text{H}_6$	$4,78 \cdot 10^{-10}$	-0,42	0	300-1036
Ammoniac NH_3	$3,16 \cdot 10^{-11}$	-0,15	0	300-1036

Tableau 10 : Paramètres d'Arrhénius ajustés pour chaque réaction étudiée à haute température.

Dans ce chapitre, nous avons parcouru la cinétique chimique haute température des réactions impliquant un radical CN et une série de gaz circumstellaires (C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 , $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$, $1\text{-C}_4\text{H}_6$ et NH_3) au moyen de la technique PLP-LIF. Ces réactions ont été explorées sur une gamme de température allant de 300 à 1200 K avec une densité totale comprise entre 10^{16} et 10^{17} molécule. cm^{-3} . L'accord avec les mesures de cinétique existantes est satisfaisant. Le nouveau prototype de réacteur a permis, pour la première fois, d'explorer la cinétique des réactions de CN avec $1\text{-C}_4\text{H}_6$ au delà de 300 K et avec C_3H_6 , C_3H_4 , $1,3\text{-C}_4\text{H}_6$, et NH_3 au-delà de 700 K. Ces réactions dépendantes de la température sont rapides à haute température avec des constantes globales de réaction de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{molécule}^{-1} \text{s}^{-1}$.

IX. Bibliographie

1. WebBook de Chimie NIST (National Institute of Standards and Technology).
2. (a) P. S. Drzaic, J. Marks et J. I. Braumann. *Gas-Phase Ion Chemistry*. Vol. 3, Chap. 21;
(b) R. D. Mead, A. E. Stevens et W. C. Lineberger. *Gas-Phase Ion Chemistry*. Vol. 3, Chap. 22 (1984).
3. R. Bersohn. *Molecular Energy Transfer*. Ed. Wiley New York (1976).
4. G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure 1. Spectra of Diatomic Molecules*. Ed. D.V. Nostrand. Vol. 1 (1950).
5. M. B. Colket. *J. Quant. Spectr. & Rad. Transfer*. 31, 7-13 (1984).
6. C. V. V. Prasad, P.F. Bernath et al. *J. Molec. Spectr.* 151, 459-473 (1992).
7. R. S. Ram, L. Wallace et P.F. Bernath. *J. Molec. Spectr.* 263, 82-88 (2010).
8. R. S. Ram et al. *J. Molec. Spectr.* 237, 225-231 (2006).
9. M. J. Pilling, I. W. M. Smith. *Modern Gas Kinetics: Theory, Experiment and Application* (1987).
10. H. Ito et al. *J. Molec. Spectr.* 127, 283-303 (1988).
11. Thèse de G. Bontemps-Faure. *Spectroscopie Moléculaire : Calcul de spectres et mesures des températures rotationnelle et vibrationnelle dans des plasmas thermiques* (1997).
12. A. Kratzer. *Annalen Der Physik*. 71, 72-103 (1923).
13. W. Jevons. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 112, 407-441 (1926).
14. J. A. Miller et C. T. Bowman. *Progress in Energy and Combustion Science*. 15, 287 (1989).
15. C. J. Howard. *J. Phys. Chem.* 83, 3-9 (1979).
16. Thèse de S. Moralès. *Le Hacheur Aérodynamique : un nouvel instrument dédié aux processus réactionnels à ultra-basse température* (2009).
17. D. M. Kooij. *Z. Physic. Chem.* 12,155 (1893).

18. I. R. Sims, W. M. Smith. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 1-5 (1993).
19. J. Troe. Symposium (International) on Combustion. 22, 843-862 (1989).
20. S. J. Klippenstein et W.D. Allen. Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chem. Phys. 101, 423-437 (1997).
21. C. W. Larson, P. H. Stewart et D. M Golden. Comb. and Flame. 75, 25-31 (1989).
22. Thèse d'E. Delbos. *Application de la photolyse laser couplée à la fluorescence induite par laser à l'étude de la réactivité de radicaux type vinoxyle* (2009).
23. J. Tröe. J. Chem. Phys. 66, N°11 (1977).
24. Hirschfelder, Curtiss, Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids* (1967).
25. H. Eyring. J. Chem. Phys. 3, 107 (1935).
26. M. G. Evans et M. Polanyi. Trans. Faraday Soc. 31, 875 (1935).
27. Thèse de G. Saidani. *Etude de Processus physico-chimiques d'intérêt pour la combustion et l'astrophysique* (2012).
28. J. Luque. LIFBASE 2.0, *Database and Spectral simulation for diatomic molecules*: <http://www.sri.com/psd/lifbase/>
29. P. E. Gill et W. Murray. J. Numerical Analysis. 5, 977-992 (1978).
30. K. Levenberg. . *Questions of Applied Mathematics*. 2, 164-168 (1944).
31. D. W. Marquardt. J. Soc. Ind. Appl. Math. 2, 431-441 (1963).
32. R. J. Balla, K. H. Casleton et al. J. Phys. Chem. 95, 8694-8701 (1991).
33. S. B. Morales, S. D. Le Picard et al. Faraday Discussions 2010 – J. Royal Soc. Chem. 147, 155 (2010).
34. W. P. Hess, J. L. Durant et al. J. Phys. Chem. 93, 307-315 (1992).
35. D. L. Yang, Y. Tao et al. J. Chem. Kinetics. 20, 27-40 (1988).
36. L. R. Copeland, F. Mohammad et al. J Chem. Phys. 20, 5817-5826 (1992).
37. B. Atakan et J Wolfrum. Chem. Phys. Letters. 186, 547-552 (1991).

38. S. W. Benson. *Thermochemical Kinetics*. John Wiley and Sons, New York, p19-77, Théorie de l'additivité des groupes (1976).
39. R. T. Pollard. *Comprehensive Chemical Kinetics*. Vol. 17, éd. C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, Elsevier, Combustion des hydrocarbures (1977).
40. J. F. Griffiths. *Prog. Energy Comb. Sc.* 17, 25-107, Modèles de cinétiques réduits (1995).
41. M. T. Butterfield, T. Yu et M. C. Lin. *J Chem. Phys.* 169, 129-134 (1993).
42. L. Herbert, I. W. M. Smith et R. D. Spencer-smith. *Int. J Chem. Kinetics.* 24, 791-802 (1992).
43. K. L. Gannon, D. R. Glowacki et al. *J. Phys. Chem. A.* 111, 6679-6692 (2007).
44. A. J. Trevitt, F. Goulay et al. *Int. J. Mass. Spectr.* 280, 113-118 (2009).
45. A. J. Trevitt, S. Soorkia et al. *Int. J. Phys. Chem. A.* 115, 13467-13473 (2011).
46. HDR de M. Piat. *De Planck à BPOL : développement instrumentaux pour la caractérisation de la polarisation du Fond Diffus Cosmologique* (2008).
47. N. Balucani, O. Asvany et al. *Int. J. Astrophys.* 545, 892-906 (2000).
48. N. Balucani, O. Asvany et al. *J. Phys. Chem. A.* 106, 4301-4311 (2002).
49. D. Dai, S. A. Harich et al. *Science.* 300, 1730 (2003).
50. D. Carty, V. Le Page et al. *Chem. Phys. Letters.* 344, 310-316 (2001).
51. S. B. Moralès, C. J. Bennett et al. *Astrophys. J.* 742, 26 (2011).
52. S. B. Charnley, Y. J. Huang et al. *Adv. Space Research.* 36, 137-145 (2005).
53. S. Soorkia, A. J. Trevitt et al. *J. Phys. Chem. A.* 114, 1749-1755 (2010).
54. T. I. Hasegawa, S. Kwok, N. Koning, K. Volk. *Astrophysical J.* 637, 791-797 (2006).
55. I. R. Sims, J. L. Queffelec et al. *J. Chem. Phys.* 100, 4229-4241 (1994).
56. I. R. Sims et I. W. M. Smith. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 84, 527-539 (1988).
57. D. Talbi et I. W. M. Smith. *J. PCCP.* 11, 8477-8483 (2009).
58. M. A. Blitz, P. W. Seakins et I. W. M. Smith. *J. PCCP.* 11, 10824-10826 (2009).

Chapitre 4 : Spectroscopie à haute température

Parmi les banques de données spectroscopiques les plus utilisées par les atmosphéristes, les planétologues ou encore les astrophysiciens stellaires, figurent GEISA (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques) [1] et HITRAN (High resolution TRANsmission database) [2]. Les données qui y sont reportées sont générées par des modèles moléculaires élaborés sur la base de données expérimentales obtenues à des températures proches de l'ambiante. Elles compilent des paramètres de raies individuelles (positions, intensités, largeurs à mi-hauteur, paramètres d'élargissement, nombres quantiques identifiant la transition,...) employés pour simuler des spectres raie par raie aux températures et pressions souhaitées. Elles constituent la plus grande archive mondiale de ce domaine et rassemblent les paramètres spectroscopiques relatives à une cinquantaine de molécules et à plus de cent onze de leurs variétés isotopiques, sur un intervalle spectral s'étendant des micro-ondes au proche ultraviolet. Si la fiabilité des spectres synthétiques de rotation-vibration construits à partir de ces bases de données est très satisfaisante à l'ambiante, elle reste discutable au-delà de cette température, surtout à haute résolution [3]. En effet, lorsque la température augmente, des états de rotation et de vibration très excités sont de plus en plus significativement peuplés, ce qui se traduit sur les spectres infrarouges par la présence de nombreuses transitions de rotation-vibration à très haute valeur de J (nombre quantique de rotation), ainsi que par la présence d'un nombre croissant de bandes chaudes¹. La **Figure 1** illustre les dangers qu'il y a à extrapoler les bases de données atmosphériques pour reproduire des spectres infrarouges à haute température. Elle compare un spectre d'émission du méthane simulé à l'aide de Hitran 2008 avec un spectre expérimental enregistré à 1404 K sur une gamme spectrale allant de 2700 à 3300 cm^{-1} . Elle met en évidence le déficit des transitions simulées à haute valeur J (*a*) et l'absence de nombreuses bandes chaudes (*b*).

Sous l'impulsion des recherches menées en combustion, quelques bases de données compilent cependant les paramètres spectroscopiques de gaz spécifiques, comme le dioxyde de carbone, à des températures proches ou supérieures à 1000 K. On peut citer HITELOR (High TEMperature LOW Resolution) [4] ; EM2C, qui est l'acronyme du laboratoire d'Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion à l'école Centrale de Paris [5] ; CDSD-4000 (Carbon Dioxide Spectroscopic Databank) [6] et HITEMP [7] qui est l'extension à haute température de HITRAN. Mais c'est surtout les progrès récents de l'astronomie infrarouge qui, conjugués à la découverte corrélée des naines brunes [8] et des planètes extrasolaires de type Jupiter chaud [9], a

¹ Une bande chaude correspond à une transition vibrationnelle connectant deux états vibrationnels excités.

déclenché un besoin sans cesse croissant de données spectroscopiques moléculaires, à des températures comprises typiquement entre quelques centaines et quelques milliers de kelvins. Les bases de données motivées par des besoins astrophysiques sont par exemple BT2 pour l'eau [10] ou encore l'ambitieux projet EXOMOL [11] qui vise à compiler les données spectroscopiques de l'ensemble des molécules pertinentes pour les atmosphères des planètes extra solaires. Le projet EXOMOL s'appuie sur le développement de modèles théoriques pour générer des spectres synthétiques à haute température. Mais comme pour tout modèle, des données expérimentales sont nécessaires pour permettre leur élaboration et valider leur fiabilité.

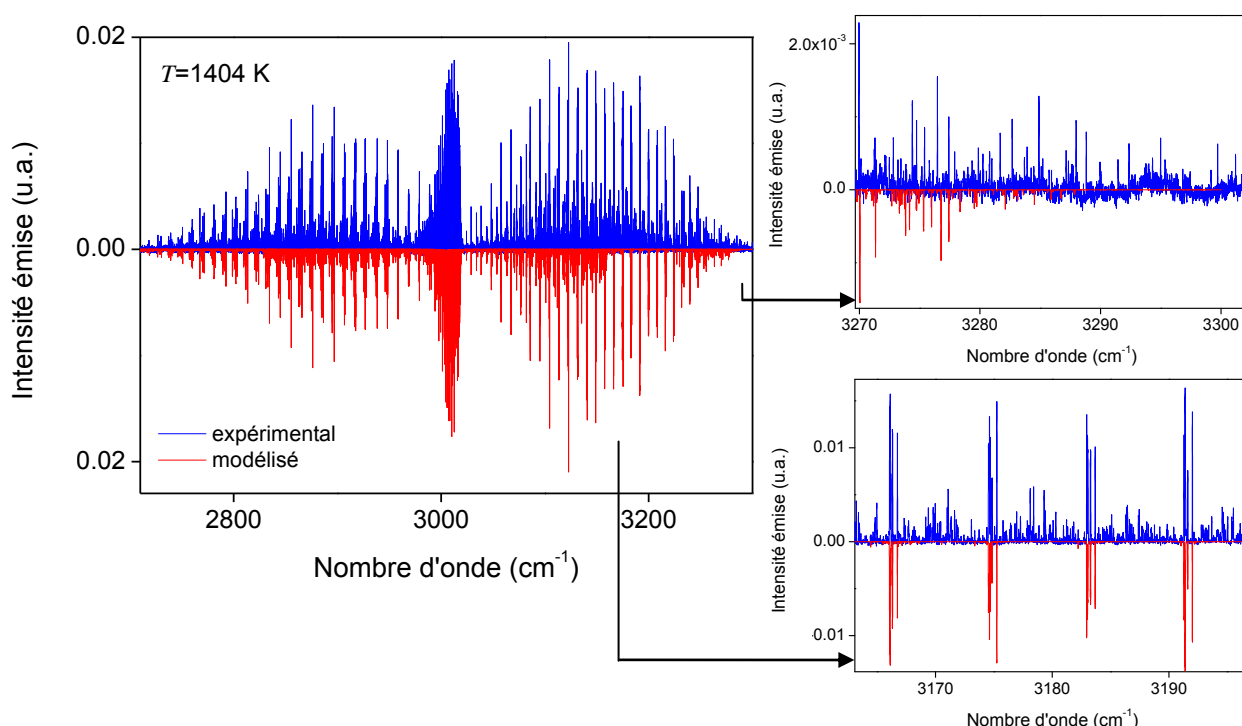


Figure 1 : A gauche, comparaison du spectre expérimental d'émission du méthane enregistré à Rennes dans la région à 3 μm et à 1404 K avec le spectre simulé à l'aide de la base de données HITRAN 2008. A droite, agrandissements de deux zones (a) et (b) des spectres qui montrent la reproduction très imparfaite du spectre expérimental.

Le deuxième aspect de ma thèse a donc été de contribuer à l'amélioration des spectres synthétiques du méthane CH_4 et de l'acétylène C_2H_2 qui sont deux molécules d'importance pour la modélisation de l'atmosphère des étoiles froides carbonées. Ce chapitre est dédié aux mesures à haute température de sections efficaces d'absorption intégrées dans l'infrarouge de nouvelles transitions de rotation-vibration. Une nouvelle méthode a été développée pour déterminer les nombres quantiques J et les énergies des états inférieurs des transitions. Ce chapitre s'intéresse

également à l'influence des effets d'autoabsorption et d'absorption sur nos résultats expérimentaux.

La première partie est dédiée à la spectroscopie d'émission du méthane dans la région à $3\ \mu\text{m}$ ($3300\ \text{cm}^{-1}$). En premier lieu, elle détaille les différents paramètres spectroscopiques reportés dans HITRAN 2008. Elle fournit ensuite quelques rappels sur la spectroscopie infrarouge du méthane en phase gazeuse et sur la notion de l'intensité d'une raie d'émission. En deuxième lieu, elle porte sur la procédure de traitement des spectres suivie pour extraire les paramètres spectroscopiques et sur la confrontation des spectres expérimentaux avec des spectres simulés à l'aide d'un modèle de transfert radiatif développé lors de cette étude. La deuxième partie est consacrée à la spectroscopie d'émission de l'acétylène dans la région à $13,7\ \mu\text{m}$ ($730\ \text{cm}^{-1}$). Notons que cette bande, observée dans l'ECS des étoiles AGB riches en carbone par ISO SWS (Infrared Space Observatory Short Wavelength Spectrometer) [12] et Spitzer [13], est utilisée pour accéder aux paramètres thermodynamiques de l'ECS.

I. Le méthane

I.1. Le méthane dans la base Hitran

La **Figure 2** présente le spectre d'absorption des raies de rotation-vibration appartenant à la transition P(9) d'une bande froide (bande vibrationnelle ν_3) du méthane.

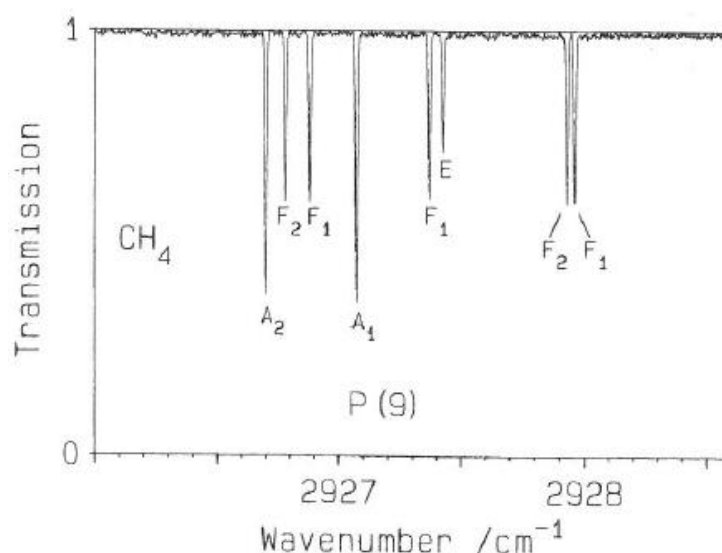


Figure 2 : Raies de rotation-vibration du niveau inférieur de la transition P(9) de la bande vibrationnelle ν_3 du méthane [14] (voir paragraphe I.2). A_1 , A_2 , E , F_1 et F_2 sont les symétries respectives de la fonction d'onde de vibration-rotation.

Les paramètres spectroscopiques correspondants sont reportés dans les colonnes du **Tableau 1** (à l'exception de la dernière ligne du fichier relative à une transition associée à une bande chaude) qui correspond au format d'écriture des fichiers de sortie ascii générés par Hitran 2008.

$\underbrace{v_{ij}}$	$\underbrace{\sigma_0}$	$\underbrace{R_{ij}}$	$\underbrace{\gamma_{air}}$	$\underbrace{\gamma_{self}}$	$\underbrace{E_i}$	$\underbrace{\alpha}$	$\underbrace{\delta}$	$\underbrace{v'/N_{v'}/C_{v'}}$	$\underbrace{v''/N_{v''}/C_{v''}}$	$\underbrace{N_J/C_J/J'}$	$\underbrace{N_{J''}/C_{J''}/J''}$
61 2926.700267	4.584E-20	2.051E+01.06110.073			470.87270.67-.000200			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8A1 12	9A2 1
61 2926.783062	2.737E-20	2.041E+01.05820.073			470.86480.67-.007690			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8F1 32	9F2 2
61 2926.885005	2.707E-20	2.019E+01.05830.073			470.85480.67-.007740			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8F2 33	9F1 3
61 2927.076303	4.545E-20	2.034E+01.05850.073			470.83070.67-.007600			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8A2 10	9A1 1
61 2927.372825	2.677E-20	1.996E+01.05750.073			470.80500.67-.008040			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8F2 34	9F1 2
61 2927.429223	1.798E-20	2.011E+01.05000.073			470.79870.65-.005855			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8E 23	9E 1
61 2927.932281	2.757E-20	2.056E+01.06330.073			470.72010.67-.008390			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8F1 33	9F2 1
61 2927.963238	2.757E-20	2.056E+01.05370.073			470.71670.67-.008480			0 0 1 0 1F2	0 0 0 0 1A1	8F2 35	9F1 1
61 2927.601835	9.685E-25	3.918E-01.03900.062			1766.04640.75-.005855			0 2 0 1 1F2	0 0 0 1 1F2	8F2 68	9F1 3

Tableau 1 : Format d'écriture du fichier de sortie généré pour le méthane par Hitran 2008 (voir le texte pour une description détaillée des paramètres).

Les fondateurs de la base Hitran ont attribué un numéro (première colonne) à chaque molécule et à chacun de ses isotopologues. Le méthane, considéré comme le plus simple des hydrocarbures, et plus précisément comme le premier terme de la famille des alcanes, s'identifie par le numéro 6. Les trois isotopologues ($^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ et CH_3D) recensés dans Hitran 2008 sont désignés par les numéros suivants : 1, 2 et 3.

La deuxième colonne regroupe le centre des raies repéré par le nombre d'onde v_{ij} . D'après la deuxième hypothèse de Bohr, l'expression du nombre v_{ij} est donnée par l'équation suivante :

$$v_{ij}=E_j-E_i \quad (1.1-1)$$

où E_i et E_j correspondent respectivement aux énergies du niveau inférieur i et du niveau supérieur j de la transition de rotation-vibration. Les trois grandeurs E_i , E_j et v_{ij} s'expriment en cm^{-1} . Seule E_i est reportée dans HITRAN (septième colonne).

La troisième colonne correspond à l'intensité absolue de la raie qui est définie dans HITRAN comme égale à la section efficace d'absorption intégrée à 296 K. Elle est notée σ_0 et s'exprime en $\text{cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$. Son expression analytique s'écrit de la manière suivante :

$$\sigma_0 = hv_{ij} \frac{N_i}{n} \left(1 - \frac{g_i N_j}{g_j N_i} \right) B_{ij} \quad (1.1-2)$$

où h est la constante de Planck et n est la densité moléculaire exprimée en molécule.cm^{-3} . N_i et N_j sont régis par la loi statistique de distribution de Boltzmann et correspondent à la densité de population dans les niveaux i et j . g_i et g_j sont les degrés de dégénérescence respectifs de ces

niveaux. B_{ij} est le coefficient d'Einstein en absorption. La valeur σ_0 minimale du méthane reportée dans HITRAN 2008 est fixée à $10^{-29} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$ [2].

Les transitions dues à l'absorption ou à l'émission d'un photon mettent en jeu une interaction entre le moment dipolaire électrique R_{ij} (appelé aussi force de raie de la transition) d'une molécule et l'onde électromagnétique de rayonnement (le photon). Les coefficients d'Einstein B_{ij} pour l'absorption stimulée, B_{ji} pour l'émission stimulée et A_{ji} pour l'émission spontanée sont directement reliés à ce paramètre. R_{ij} s'exprime en Debye ($1 \text{ D} \sim 3,335641 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$) et est relié aux coefficients d'Einstein par les équations ci-après. Les possibilités d'une transition dipolaire entre deux niveaux sont régies par les règles de sélection qui s'établissent en étudiant les cas de nullité du moment de transition.

$$R_{ij} = \frac{3ch^2}{8\pi^3} B_{ij} 10^{36} \quad (1.1-3)$$

$$R_{ij} = \frac{3ch^2}{8\pi^3} \frac{g_j}{g_i} B_{ji} 10^{36} \quad (1.1-4)$$

$$R_{ij} = \frac{3h}{64c\pi^4} \frac{g_j}{g_i} \frac{1}{\nu_{ij}^3} A_{ji} 10^{36} \quad (1.1-5)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Le profil de raie est la fonction décrivant la distribution spectrale de l'intensité lumineuse autour du nombre d'onde ν_{ij} . Il est rarement celui associé à sa largeur naturelle, décrite par une fonction lorentzienne (principe d'incertitude d'Heisenberg). Le profil de Gauss est celui d'une raie dont l'élargissement est dû uniquement à l'effet Doppler (mouvements moléculaires liés à l'agitation thermique). Le profil de Lorentz (hors profil naturel) est celui que l'on observe lorsque l'élargissement des raies est causé de façon prépondérante par des désexcitations collisionnelles associées à une réduction du temps de vie des états moléculaires. Cet effet est par conséquent nommé élargissement par pression. La théorie cinétique des gaz montre que la probabilité par seconde pour qu'une molécule subisse une transition non radiative par collision dépend également de la température. Cette dépendance est bien approximée par les lois suivantes :

$$\gamma_{air}(P_0, T) = \gamma_{air}(P_0, T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^\alpha \quad \text{et} \quad \gamma_{self}(P_0, T) = \gamma_{self}(P_0, T_0) \left[\frac{T_0}{T} \right]^\alpha \quad (1.1-6)$$

où γ_{air} et γ_{self} (cinquième et sixième colonnes) sont respectivement les coefficients d'élargissement par collision du gaz considéré par l'air, et du gaz considéré par lui-même (auto-élargissement), α (huitième colonne) est une variable d'ajustement qui dépend du gaz considéré. Les grandeurs γ_{air} , γ_{self} s'expriment en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Les valeurs $\gamma_{air}(P_0, T_0)$ et $\gamma_{self}(P_0, T_0)$ qui sont reportées dans HITRAN correspondent à une température de 296 K et une pression de 1 atm.

La demi-largeur à mi-hauteur induite par la collision $\gamma(P, T)$ s'exprime en fonction de la pression totale P du mélange gazeux et de la pression partielle P_s du gaz considéré, selon l'équation suivante :

$$\gamma(P, T) = \left[\frac{T_0}{T} \right]^\alpha \left[\gamma_{air}(P_0, T_0)(P - P_s) + \gamma_{self}(P_0, T_0)P_s \right] \quad (1.1-7)$$

Enfin, la neuvième colonne correspond au paramètre δ , également exprimé en $\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, lié au déplacement de la raie induit par la collision élastique, selon l'équation suivante :

$$v_{ij}^* = v_{ij} + \delta(P_0)P \quad (1.1-8)$$

Un profil de Voigt est couramment utilisé pour modéliser un profil de raie dans le cas où les élargissements par pression et par agitation thermique doivent être pris en compte simultanément. La description de ces phénomènes est détaillée par exemple dans l'ouvrage de Demtröder [15].

Dans notre étude, seul le profil gaussien est pris en compte car les pressions dans la cavité du barreau de graphite sont très faibles. En effet, l'équation 1.1-7 donne une largeur totale à mi-hauteur induite par la collision égale à $0,007 \text{ cm}^{-1}$ pour 620 K et $0,003 \text{ cm}^{-1}$ pour 1715 K, avec $P_s = 0,16 \text{ bar}$ (pression du réservoir dans nos conditions), $\gamma_{self} = 0,073 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et $\alpha = 0,67$ (voir **Tableau 1**). L'équation 1.1-8 conduit à un déplacement de raie par collision de l'ordre $0,001 \text{ cm}^{-1}$ avec $\delta = 0,008 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$.

Les nombres qui figurent au-delà de la neuvième colonne correspondent aux nombres quantiques de la transition. Ces nombres sont introduits dans la partie qui suit et qui rappelle quelques notions propres à la spectroscopie du méthane en phase gazeuse.

I.2. Rappels sur la spectroscopie du méthane en phase gazeuse

I.2.1. Groupe de symétrie ponctuel

La molécule de méthane est tétraédrique régulière. Elle appartient au groupe de symétrie ponctuel T_d , caractérisée par les représentations irréductibles (RI) A_1 , A_2 , E , F_1 et F_2 , dont la table des caractères est rappelée ci-dessous (voir **Tableau 2**). La molécule de méthane présente 8 axes propres d'ordre 3, 3 axes propres d'ordre 2, 6 axes impropres d'ordre 4 et 6 plans de symétrie. Le groupe de symétrie T_d est donc caractérisé par les opérations de symétrie E , C_3 , C_2 , S_4 et σ_d dans le groupe ponctuel et par E , (123) , $(14)(23)$, $(1243)^*$ et $(13)^*$ dans le groupe de permutation inversion G_{24} . De manière usuelle, les chiffres entre parenthèses désignent une permutation circulaire entre les quatre atomes d'hydrogène du méthane numérotés comme sur la **Figure 3**. L'astérisque indique une inversion de l'ensemble des coordonnées.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
	E	(123)	$(14)(23)$	$(1243)^*$	$(13)^*$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
F_1	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z
F_2	3	0	-1	-1	1	T_x, T_y, T_z

Tableau 2 : Table des caractères du groupe de symétrie ponctuel T_d [16].

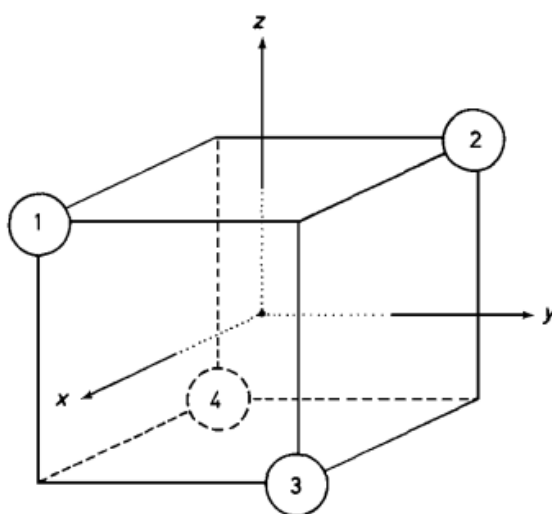


Figure 3 : Numérotation des atomes d'hydrogène et orientation de la molécule de méthane dans le repère lié à la molécule [17].

I.2.2. Structure énergétique

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer², la fonction d'onde totale ψ_{tot} décrivant le méthane s'exprime comme un produit de fonctions d'onde :

$$\psi_{tot} = \psi_{elec} \psi_{vib-rot} \psi_{SE} \psi_{SN} \quad (I.2-1)$$

où ψ_{elec} , $\psi_{vib-rot}$, ψ_{rot} , ψ_{SE} et ψ_{SN} sont respectivement les fonctions d'onde électronique, de vibration-rotation, de spin électronique et de spin nucléaire. En utilisant les approximations de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide, $\psi_{vib-rot}$ se met sous la forme du produit d'une fonction d'onde vibrationnelle et d'une fonction d'onde rotationnelle :

$$\psi_{vib-rot} = \psi_{vib} \psi_{rot} \quad (I.2-2)$$

Partie électronique :

La configuration électronique fondamentale du méthane est $(1a_1)^2(1t_2)^6$, ce qui conduit à un état électronique de symétrie A_1 car les huit électrons de valence occupent complètement les quatre orbitales moléculaires liantes σ à l'état fondamental [14,18].

Partie vibrationnelle :

Les mouvements de translation, de vibration et de rotation d'une molécule gazeuse contenant N atomes sont décrits en fonction des degrés de liberté nucléaires. Le nombre total de degrés de liberté d'une molécule est égale à 3N. Parmi ces degrés de liberté, trois sont associés à la translation de la molécule et trois autres (deux pour les molécules linéaires) sont associés à la rotation. Les 3N-6 degrés de libertés restants pour une molécule non linéaire comme le méthane (ou 3N-5 pour une molécule linéaire comme l'acétylène) correspondent aux degrés de liberté internes de vibration appelés modes normaux de vibration.

Le méthane possède neuf modes de vibration qui se décomposent en quatre modes d'élongations des liaisons C-H et en cinq modes de déformation des angles H-C-H. Le haut degré de symétrie de la molécule est responsable de la dégénérescence des huit modes de vibration [14]. Au final, on distingue quatre modes normaux de vibration illustrés sur la **Figure 4** et constitués d'un mode totalement symétrique de symétrie A_1 (ν_1), d'un mode doublement dégénéré de symétrie E (ν_2) et

² Voir définition dans le chapitre 3 à la page 103.

de deux modes triplement dégénérés de symétrie F_2 (ν_3 et ν_4). Les modes de vibration ν_3 et ν_4 induisent l'apparition d'un moment dipolaire non nul, ils sont donc dits actifs dans l'infrarouge.

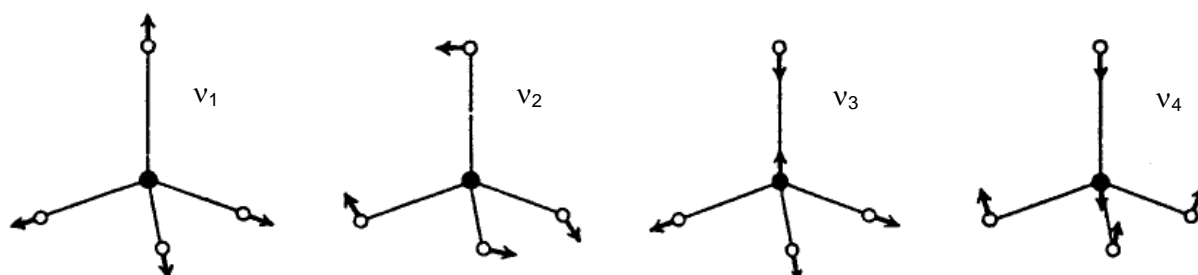


Figure 4 : Représentation des quatre modes normaux de vibration du méthane. Ses quatre liaisons covalentes C-H de type σ pointent vers les quatre sommets d'un tétraèdre dont le centre est occupé par l'atome de carbone. La distance des liaisons C-H à l'équilibre est de $1,086 \pm 0,001 \text{ \AA}$ [19].

Comme le montre le **Tableau 3**, les quatre fréquences des modes normaux de vibration sont approximativement dans les rapports suivants [20-24] :

$$\nu_1 \approx \nu_3 \approx 2\nu_2 \approx 2\nu_4 \quad (I.2-3)$$

Mode vibrationnel	Dégénérescence	Symétrie	Energie / cm^{-1} [18,23]	Energie / cm^{-1} [2]
ν_1	1	A_1	2914,2	2916,48
ν_2	2	E	1526,0	1533,33
ν_3	3	F_2	3020,3	3019,49
ν_4	3	F_2	1306,2	1310,76

Tableau 3 : Modes vibrationnels du méthane.

En raison de ces rapports de fréquence particuliers les niveaux vibrationnels du méthane sont structurés en polyades désignés par un nombre de polyade P_k où k suit la relation suivante [20-24] :

$$k = 2\nu_1 + \nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4 \quad (I.2-4)$$

La monade correspondant au niveau de base (état fondamental) est caractérisée par P_0 . Il existe par exemple deux niveaux vibrationnels ν_2 et ν_4 en interaction pour la diade ($k=1$) et cinq niveaux vibrationnels $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$, ν_1 , ν_3 et $2\nu_2$ en interaction pour la pentade ($k=2$).

La structure de niveaux vibrationnels en polyades est responsable des larges bandes d'absorption qui dominent les spectres de certaines atmosphères stellaires ou planétaires (géantes rouges, Titan [25], Jupiter chauds [26],...) contenant une quantité significative de méthane. L'analyse des spectres des états excités du méthane dans l'infrarouge moyen se révèle extrêmement complexe en raison du nombre de sous-niveaux vibrationnels en interaction qui croît très rapidement avec le nombre k [20-24]. Dans le cas de notre étude, nous nous sommes intéressés à la bande centrée autour de 3300 cm^{-1} . Dans cette région spectrale, cinq bandes froides, issues des 5 états en interaction de la pentade, et quatorze bandes chaudes sont recensées dans Hitran 2008 (voir **Tableau 4**).

v'	v''	Nombre de raies	J''_{max}
0002	0000	3159	27
0010	0000	9682	30
0101	0000	1119	28
0200	0000	5118	28
1000	0000	2252	29
0003	0001	33	9
0011	0001	3057	17
0102	0001	1621	16
0110	0001	184	10
0201	0001	962	16
0300	0001	16	7
1001	0001	240	16
1100	0001	101	9
0011	0100	52	8
0102	0100	3	7
0110	0100	2053	16
0201	0100	522	12
0300	0100	42	10
1100	0100	14	11

Tableau 4 : Bandes vibrationnelles relatives à la pentade ($2700\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$) et recensées dans Hitran 2008. J''_{max} est le nombre quantique rotationnel maximal du plus bas niveau de transition.

La symétrie de la fonction ψ_{vib} s'obtient à partir de la relation suivante [27] :

$$\Gamma_{vib}(v_1, v_2, v_3, v_4) = A_1^{v_1} \otimes E^{v_2} \otimes F_2^{v_3} \otimes F_2^{v_4} \quad (1.2-5)$$

où v_p ($p=1$ à 4) sont les nombres quantiques vibrationnels associés aux quatre modes de vibration.

La table de vérité associée à l'opération \otimes du groupe de symétrie T_d est rappelée ci-dessous (voir **Tableau 5**). Elle permet par exemple d'accéder à la symétrie de l'état vibrationnel fondamental : $\Gamma_{\text{vib}}(0,0,0,0)=A_1$ et à celle de l'état v_3 : $\Gamma_{\text{vib}}(0,0,1,0)=F_2$.

\otimes	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_1	A_1	A_2	E	F_1	F_2
A_2	A_2	A_1	E	F_2	F_1
E	E	E	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$	$F_1 \oplus F_2$	$F_1 \oplus F_2$
F_1	F_1	F_2	$F_1 \oplus F_2$	$A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$	$A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$
F_2	F_2	F_1	$F_1 \oplus F_2$	$A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$	$A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$

Tableau 5 : Table de vérité associée aux RI A_1 , A_2 , E , F_1 et F_2 et à l'opération \otimes du groupe de symétrie ponctuel T_d [16].

Selon le format Hitran 2008, les nombres quantiques de vibration sont reportés dans les colonnes v' et v'' . Ils sont accompagnés d'un indice de multiplicité ($N_{v'}$ et $N_{v''}$) et de leur symétrie ($C_{v'}$ et $C_{v''}$) [20,22,28]. Par exemple, la bande froide v_3 associée, en spectroscopie d'émission, à la désexcitation du niveau de vibration $\{0,0,1,0\}$ vers le niveau fondamental est désignée par les notations « 0010 » et « 0000 » (voir **Tableau 1**). Autre exemple, la bande chaude associée à la désexcitation du niveau de vibration $2v_2+v_4$ vers le niveau v_4 est désignée par les notations « 0201 » et « 0001 ». La notation « 0001 1F2 » se rapporte au premier sous-niveau vibrationnel de symétrie F_2 du niveau v_4 .

Partie rotationnelle :

La molécule de méthane ne possède pas de moment dipolaire permanent dans sa position d'équilibre [14], elle ne devrait donc pas avoir de spectre de rotation pure. Cependant les rotations autour des axes C-H de la molécule de méthane entraînent l'apparition d'un faible moment dipolaire par effet de distorsion centrifuge qui donne naissance à un spectre rotationnel de faible intensité. La symétrie de la fonction ψ_{rot} , qui dépend du nombre quantique J , est donnée dans le **Tableau 6**.

J	Γ_{rot}
0	A_1
1	F_1
2	$E \oplus F_2$
3	$A_2 \oplus F_1 \oplus F_2$
4	$A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$
5	$E \oplus 2F_1 \oplus F_2$
6	$A_1 \oplus A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus 2F_2$
7	$A_2 \oplus E \oplus 2F_1 \oplus 2F_2$
8	$A_1 \oplus 2E \oplus 2F_1 \oplus 2F_2$
9	$A_1 \oplus A_2 \oplus E \oplus 3F_1 \oplus 2F_2$

Tableau 6 : Symétrie de la fonction d'onde rotationnelle Γ_{rot} en fonction du quantum J du méthane [29].

Selon le format Hitran 2008 présenté sur le **Tableau 1**, la notation « 8A1 12 » désigne le douzième niveau de rotation-vibration de symétrie A_1 de quantum $J''=8$ dans la pentade.

Le méthane est une toupie sphérique caractérisée par trois moments principaux d'inertie égaux ($I_a=I_b=I_c$, où a , b et c sont les axes d'inertie principaux de la molécule, pris le long d'une liaison C-H, voir **Figure 3**). Son énergie rotationnelle ne dépend que du nombre quantique J :

$$E_i = BJ(J+1) \quad (1.2-6)$$

où B est la constante rotationnelle à l'ordre zéro.

Dans l'état vibrationnel fondamental, la valeur de B est estimée à $5,239 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}$ [30]. Remarquons que cette constante est particulièrement grande, ce qui conduit à une extension spectrale très étendue des bandes vibrationnelles du méthane. L'équation 1.2-6 ne tient pas compte de la distorsion centrifuge dont l'action est faible et détectable à très haute résolution uniquement.

Partie de spin électronique :

La symétrie de la fonction ψ_{SE} se déduit de la configuration électronique fondamentale du méthane, elle est A_1 . En effet, toutes les orbitales étant complètement remplies, elles possèdent chacune un spin total nul qui correspond à un espace singulet, invariant sous toutes les opérations de symétrie.

Partie de spin nucléaire :

La statistique de spin nucléaire agit sur l'intensité des raies de rotation-vibration. C'est cette statistique qui est à l'origine de la différence des intensités de transitions pourtant caractérisées par les mêmes nombres quantiques rotationnels. Ainsi, les huit raies de la **Figure 2**, qui sont toutes des composantes de la transition P(9), n'ont pas la même intensité. La raie de symétrie *E* est la moins intense, les raies de symétrie *F* ont une intensité intermédiaire et les raies de symétrie *A* sont les plus intenses. Expliquons ce phénomène en présentant d'abord les différentes espèces de spin nucléaire du méthane ainsi que la décomposition de la représentation Γ_{SN} sur la base des représentations irréductibles (RI) du groupe de symétrie T_d .

Le méthane comporte un noyau de carbone de spin nucléaire nul (boson) et quatre noyaux d'hydrogène de spin nucléaire égal à un demi (fermions) dont le couplage conduit à une valeur de spin nucléaire totale *I* de 0, 1 ou 2, correspondant respectivement aux trois configurations de spin possibles (ou « isomères » de spin) : *para*, *ortho* et *méta*. Pour décomposer la représentation Γ_{SN} dans la base des RI du groupe de symétrie T_d (voir **Tableau 2**), il nous faut construire la base complète des seize fonctions de spin nucléaires (voir **Tableau 7**).

Configuration possible	Nombre de configuration	Opération mathématique
	Equivalente	correspondante
↑↑↑↑	1	$C_4^4 = C_4^0$
↑↑↑↓	4	$C_4^1 = C_4^3$
↑↑↓↓	6	C_4^2
↑↓↓↓	4	$C_4^3 = C_4^1$
↓↓↓↓	1	$C_4^0 = C_4^4$

Tableau 7 : Base complète des fonctions de spin nucléaire du méthane.

On construit alors la table des caractères de la représentation Γ_{SN} représentée ci-dessous :

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
	E	(123)	(14)(23)	(1243)*	(13)*
Γ_{SN}	16	4	4	2	8

Tableau 8 : Table des caractères pour le spin nucléaire du méthane.

La décomposition de la représentation Γ_{SN} sur la base des RI nous amène à l'équation suivante [31] :

$$\Gamma_{SN} = 5A_1 \oplus E \oplus 3F_2 \quad (1.2-7)$$

Ainsi, les « isomères » de spin *para*, *ortho* et *méta* ont des fonctions d'onde qui sont respectivement décrites par les RI, E , F_2 et A_1 du groupe de symétrie T_d .

Fonction d'onde totale :

La symétrie de la fonction d'onde totale ψ_{tot} est le produit des symétries de chacune des fonctions d'onde qui la composent de la manière suivante :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{elec} \otimes \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{SE} \otimes \Gamma_{SN} \quad (1.2-8)$$

Puisque $\Gamma_{elec} \otimes \Gamma_{SE} = A_1 \otimes A_1 = A_1$, la symétrie de la fonction ψ_{tot} se réduit à :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{vib} \otimes \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{SN} \quad (1.2-9)$$

Isomères de spin du méthane, *ortho*, *méta* et *para* :

Dans le niveau vibrationnel fondamental, $\Gamma_{vib}=A_1$ et la symétrie de la fonction ψ_{tot} se réduit à la relation suivante :

$$\Gamma_{tot} = \Gamma_{rot} \otimes \Gamma_{SN} \quad (1.2-10)$$

D'après le principe d'exclusion de Pauli (ou principe d'antisymétrisation), la construction de la fonction ψ_{tot} du méthane doit être antisymétrique vis-à-vis de la permutation de deux atomes d'hydrogènes. Sa symétrie doit donc être A_1 ou A_2 . Ceci induit à combiner les fonctions ψ_{rot} de symétrie respective A_1 , A_2 , E , F_1 et F_2 (voir **Tableau 6**) avec les fonctions ψ_{SN} de symétrie respective A_1 , E et F_2 grâce à la table de vérité (voir **Tableau 5**), de manière à ne retenir que les termes A_1 ou A_2 qui obéissent au postulat d'antisymétrisation. Comme le montre le **Tableau 9**, le nombre de fonctions d'onde satisfaisant ce postulat donne des poids statistique de la fonction ψ_{tot}

égales à 5, 2 et 3 pour les symétries respectives A_1 , E et F_2 . Ces derniers correspondent aux rapports des intensités des raies de rotation-vibration observables sur la **Figure 2**.

Symétrie de la fonction $\psi_{vib-rot}$	Symétrie de la fonction ψ_{SN}	Symétrie de la fonction ψ_{tot}	Poids statistique de la fonction ψ_{tot}
A_1	A_1 (I=2, <i>méta</i>)	A_1	$2I+1=5$
A_2	A_1 (I=2 <i>méta</i>)	A_2	$2I+1=5$
E	E (I=0, <i>para</i>)	A_1+A_2	$2(2I+1)=2$
F_1	F_2 (I=1, <i>ortho</i>)	A_2	$2I+1=3$
F_2	F_2 (I=1, <i>ortho</i>)	A_1	$2I+1=3$

Tableau 9 : Symétries des fonctions d'onde rovibrationnelle, de spin et totale ainsi que le poids statistique de cette dernière [32].

Interaction :

La molécule est attachée à un référentiel barycentrique mobile associé au référentiel galiléen du laboratoire. Avec ce référentiel en rotation, deux forces fictives apparaissent : la force centrifuge et la force de Coriolis. Cette dernière induit un couplage entre la rotation et la vibration qui est plus grand que celui induit par la force centrifuge. Les noyaux atomiques décrivent alors une trajectoire elliptique. La force de Coriolis entraîne des interactions entre les vibrations qui vont lever la dégénérescence des niveaux rotationnels. La contribution énergétique de l'interaction de Coriolis sur les niveaux vibrationnels du méthane a été discutée par Jahn [33] puis par Child et Jahn [34]. Ils ont stipulé une loi générale spécifiant que le produit $\Gamma_{vib}' \otimes \Gamma_{vib}''$ des symétries de deux niveaux de vibration impliqués doit contenir la symétrie associée aux rotations c'est-à-dire F_1 , extraite de la table des caractères du groupe T_d (R_x, R_y, R_z , voir **Tableau 2**). S'intéressant aux vibrations dégénérées, une levée de dégénérescence des niveaux de rotation-vibration est seulement possible pour les vibrations de symétrie F_2 . En effet,

$$F_1 \in F_2 \otimes F_2 = A_1 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2 \quad (1.2-11)$$

$$F_1 \notin E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E \quad (1.2-12)$$

$$F_1 \notin A_1 \otimes A_1 = A_1 \quad (1.2-13)$$

L'interaction de Coriolis conduit donc à une levée de dégénérescence de rotation pour les modes de vibration ν_3 et ν_4 triplement dégénérées (voir **Figure 5**).

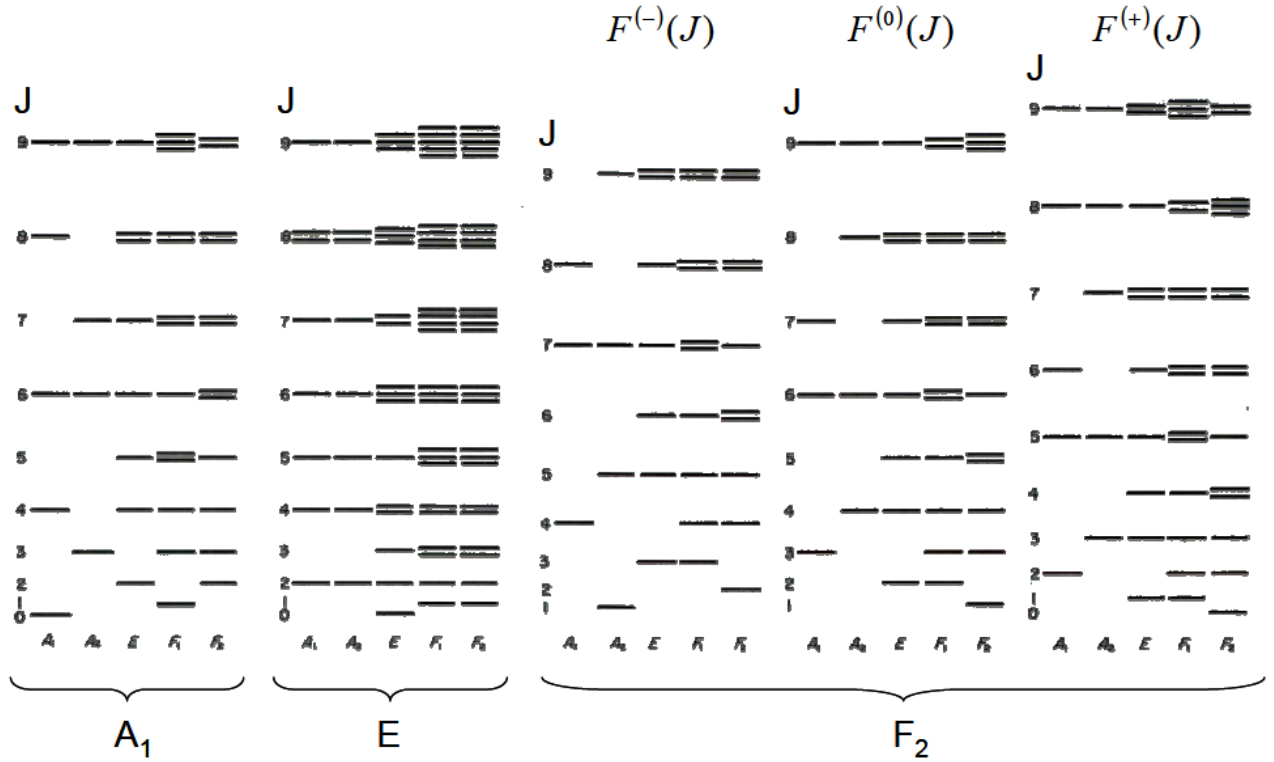


Figure 5 : Représentation des niveaux de rotation-vibration dans l'état électronique fondamental [14]. Les symétries A_1 , E et F_2 situées en-dessous des accolades sont associées à la fonction vibrationnelle alors que celles positionnées au-dessus des accolades sont associées à la fonction de vibration-rotation.

Les expressions des énergies des trois niveaux de rotation s'écrivent de la manière suivante [14] :

$$F^+(J) = B_v J(J+1) + 2B_v \zeta_i J \quad (1.2-14)$$

$$F^0(J) = B_v J(J+1) - 2B_v \zeta_i \quad (1.2-15)$$

$$F^-(J) = B_v J(J+1) - 2B_v \zeta_i (J+1) \quad (1.2-16)$$

où ζ_i est la constante de Coriolis associée à la composante d'un moment cinétique par deux mouvements de vibration et B_v est la constante rotationnelle du niveau vibrationnel étudié.

Utilisons les **Tableaux 5** et **6** pour connaître la symétrie des niveaux de vibration-rotation représentés sur la **Figure 5** pour chaque état de spin en fonction du quantum J . En considérant comme exemple la fonction Ψ_{vib} de symétrie A_1 , on obtient :

- $\Gamma_{vib-rot} = A_1 \otimes A_1 = A_1$ pour $J=0$
- $\Gamma_{vib-rot} = A_1 \otimes F_1 = F_1$ pour $J=1$
- $\Gamma_{vib-rot} = A_1 \otimes (E \oplus F_2) = F_1 \oplus F_2$ pour $J=2$

En considérant, comme autre exemple, la fonction Ψ_{vib} de symétrie F_2 , on obtient :

- $\Gamma_{vib-rot} = F_2 \otimes A_1 = F_2$ pour $J=0$
- $\Gamma_{vib-rot} = F_2 \otimes F_1 = A_2 \oplus E \oplus F_1 \oplus F_2$ pour $J=1$
- $\Gamma_{vib-rot} = F_2 \otimes (E \oplus F_2) = F_1 \oplus F_2 \oplus A_1 \oplus E$ pour $J=2$

Teller [14,35] a attribué des règles de sélection spécifiques énumérées ci-après :

$$F^+(J) - A_1 = \Delta J = -1 \text{ (Branche P)} \quad (I.2-17)$$

$$F^0(J) - A_1 = \Delta J = 0 \text{ (Branche Q)} \quad (I.2-18)$$

$$F^-(J) - A_1 = \Delta J = +1 \text{ (Branche R)} \quad (I.2-19)$$

D'après la règle de sélection I.2-19, nous pouvons identifier les raies de rotation-vibration appartenant aux transitions P(9) du niveau vibrationnel ν_3 du méthane (voir **Figures 2 et 6**).

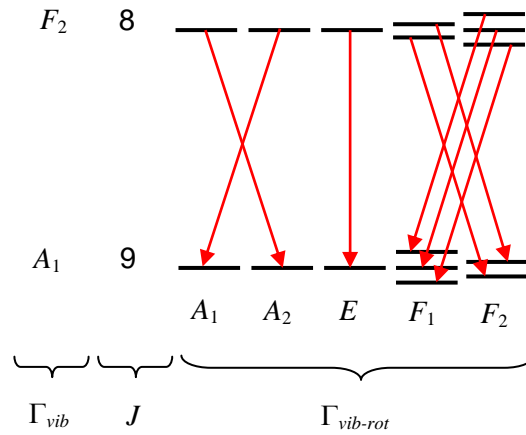


Figure 6 : Identification des huit raies de rotation-vibration appartenant aux transitions P(9) du niveau vibrationnel ν_3 du méthane.

I.3. Intensité de raie

L'intensité I d'un rayonnement électromagnétique collimaté est définie comme étant la quantité d'énergie E_r traversant un élément de surface S par unité de temps t . Son expression s'écrit de la manière suivante :

$$I = \frac{d^2 E_r}{dS dt} \quad (I.3-1)$$

I.3.1. Loi de Beer-Lambert

Lorsque la lumière traverse un échantillon de gaz sur une longueur dx , une partie de l'intensité peut être absorbée par les molécules selon les processus d'interaction rayonnement-matière. La variation de l'intensité lumineuse dépend du type de gaz absorbant via le coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ tel que :

$$\frac{dI_\nu(\nu, x)}{I_\nu(\nu, x)} = -\alpha(\nu) dx \quad (I.3-2)$$

où $dI_\nu(\nu, x)$ est la variation de l'intensité sur l'intervalle $[x, x+dx]$.

Après intégration sur la variable x , on retrouve l'expression bien connue de la loi de Beer-Lambert écrite ci-dessous :

$$I_\nu(\nu, l) = I_\nu(\nu, 0) \exp[-\alpha(\nu)l] \quad (I.3-3)$$

où $I_\nu(\nu, 0)$ est l'intensité lumineuse initiale avant le passage dans l'échantillon, $I_\nu(\nu, l)$ est l'intensité transmise après passage dans le gaz absorbant sur un trajet de longueur l exprimée en cm.

On définit la transmittance $T(\nu)$ comme étant le rapport entre l'intensité avant et après passage dans l'échantillon de sorte que :

$$T(\nu) = \frac{I_\nu(\nu, l)}{I_\nu(\nu, 0)} = \exp[-\alpha(\nu)l] \quad (I.3-4)$$

On définit également l'absorbance $A(\nu)$ comme :

$$A(\nu) = -\ln[T(\nu)] = \alpha(\nu)l \quad (I.3-5)$$

L'intensité absolue d'une raie d'absorption correspondant à une transition d'un état i vers un état j est proportionnelle à la surface sous une raie. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$S_{ij}(E_j \leftarrow E_i) = \frac{1}{Pl} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu) d\nu = \frac{1}{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu \quad (1.3-6)$$

où P est la pression du gaz étudié.

La section efficace d'absorption σ_{ij} s'obtient en intégrant le profil sous la raie :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{nl} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu) d\nu \quad (1.3-7)$$

où n est la densité moléculaire n du gaz absorbant.

1.3.2. Intensité en fonction des coefficients d'Einstein

La quantité d'énergie totale absorbée par unité de volume V et par unité de temps est exprimée en fonction des coefficients d'Einstein et de la fréquence du photon absorbé. Elle suit la relation ci-après.

$$\frac{d^2 E_r(\nu_{ij})}{dVdt} = (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) \rho(\nu_{ij}) h c \nu_{ij} \quad (1.3-8)$$

où $\rho(\nu_{ij})$ est la densité d'énergie spectrale du rayonnement.

Cette même quantité peut s'écrire en fonction du coefficient d'absorption comme :

$$\frac{d^2 E_r(\nu_{ij})}{dVdt} = - \frac{dI(x)}{dx} = -\alpha(\nu) I_\nu(\nu, x) d\nu \quad (1.3-9)$$

En supposant de plus que l'intensité I ne varie pas sur la largeur de la raie, on peut intégrer l'expression 1.3-9 sur le nombre d'onde. On trouve alors :

$$\alpha_{ij} I_\nu(\nu_{ij}, x) = (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) \rho_\nu(\nu_{ij}) h c \nu_{ij} \quad (1.3-10)$$

où α_{ij} est le coefficient d'absorption intégré, son expression est donnée par l'équation suivante :

$$\alpha_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu \quad (1.3-11)$$

A l'équilibre thermodynamique local, l'expression du coefficient α_{ij} par unité de pression prend la forme suivante et s'exprime en $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$:

$$S_{ij} = \frac{\alpha_{ij}}{P} = \frac{1}{P} g_i \frac{N}{Q(T)} [1 - \exp(-h\nu_0 / k_B T)] \exp[-hcE_i / k_B T] h\nu_0 B_{ij} \quad (1.3-12)$$

où $Q(T)$ est la fonction de partition totale dépendante de la température T d'une molécule et N est le nombre total de molécules.

1.3.3. Intensité d'une raie d'émission

Considérons un gaz moléculaire de densité suffisamment faible pour que la réabsorption des photons émis par le gaz soit négligeable. Dans cette hypothèse, le gaz est « optiquement mince », seul le processus d'émission spontanée est alors pris en compte pour déterminer l'intensité d'émission. L'intensité d'émission spontanée I^{sp} émise, par un élément de volume dans toutes les directions ($\Omega=4\pi$ sr), s'obtient directement en fonction du coefficient d'Einstein A_{ji} et de l'énergie du photon émis. Son expression est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dI_{ij}^{sp}}{dx} = h\nu_{ij} A_{ji} N_j \quad (1.3-13)$$

En utilisant la loi boltzmanienne, l'intensité d'émission spontanée devient :

$$\frac{dI_{ij}^{sp}}{dx} = h\nu_{ij} A_{ji} g_j \frac{N}{Q(T)} \exp[-hcE_j / k_B T] \quad (1.3-14)$$

Pour établir le lien entre l'intensité d'émission spontanée et la section efficace d'absorption intégrée σ_{ij} , considérons une portion élémentaire du gaz émetteur de longueur dx . L'intensité I^{sp} suit alors la relation suivante :

$$\frac{dI_{ij}^{sp}}{dx} = \sigma_{ij} n L_{\nu_{ij}}^0(T) \quad (1.3-15)$$

où $L_{\nu_{ij}}^0(T)$ est la luminance du corps noir ou puissance rayonnée par unité de surface, de nombre d'onde et d'angle solide. Elle s'exprime en $[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}] / \text{cm}^{-1}$ et suit la relation écrite ci-après :

$$L_{\nu_{ij}}^0(T) = \frac{c_1 \nu^3}{\exp\left(\frac{c_2 \nu}{T}\right) - 1} \quad (1.3-16)$$

où c_1 et c_2 sont des constantes respectivement égales à $1,19104393.10^{-8} \text{ W m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{cm}^4$ et $1,43876866 \text{ K.cm}$ [36].

En intégrant l'équation I.3-15, nous obtenons finalement la relation suivante :

$$I_{ij}^{sp} = \sigma_{ij} n l L_{\nu_{ij}}^0(T) \quad (I.3-17)$$

où le produit nl est la densité colonne du gaz émetteur.

L'expression utilisée dans Hitran [37] pour calculer la section σ_{ij} à différentes températures est la suivante :

$$\sigma_{ij} = \sigma_0 \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \exp \left[\frac{E_i}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \left[\frac{1 - \exp(-\nu_{ij}/k_B T)}{1 - \exp(-\nu_{ij}/k_B T_0)} \right] \quad (I.3-18)$$

où la constante de Boltzmann k_B est fixée à $0,6950356 \text{ cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [36]. Le dernier terme de cette équation dépendant du nombre d'onde caractérise l'émission stimulée.

La procédure d'extraction des sections σ_{ij} à haute température requiert la connaissance des fonctions de partition totales $Q(T)$ correspondantes. Les valeurs $Q(T)$ du CO utilisées ont été ajustées avec un polynôme de degré trois à l'aide d'un modèle de première approximation suggéré par Gamache et *al.* [38] :

$$Q(T) = c_3 + c_4 T + c_5 T^2 + c_6 T^3 \quad (I.3-19)$$

où c_3 à c_6 sont des coefficients dont les valeurs sont reportées dans le **Tableau 10** pour trois intervalles de températures.

T	c_3	c_4	c_5	c_6
70-500	0,26593	0,38126	$-0,92083.10^{-5}$	$0,18086.10^{-7}$
500-1500	$0,98497.10^1$	0,34713	$0,15290.10^{-4}$	$0,28766.10^{-7}$
1500-3005	$0,66581.10^2$	0,21800	$0,11441.10^{-3}$	$0,20839.10^{-8}$

Tableau 10 : Coefficients du polynôme générant la fonction de partition totale du CO [38].

Les valeurs $Q(T)$ du méthane utilisées sont extraites du modèle STDS [20] qui prend en compte les différentes anharmonicités vibrationnelles et le réseau complexe des interactions qui couplent entre eux les états vibrationnels du méthane. Le formalisme tensoriel du modèle permet en outre

de traiter la rotation de manière très précise. Ces valeurs sont fournies en ligne par une application développées par le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) [39]. Les valeurs générées sont plus précises, surtout à haute température, que celles obtenues sur la base des oscillateurs harmoniques et du rotateur rigide utilisés par Nassar et Bernath [40]. Les écarts entre ces deux modèles sont d'autant plus importants que la température est élevée.

I.4. Enregistrement des spectres expérimentaux

Une séparatrice en CaF_2 , un détecteur InSb et un filtre optique passe-bande centré autour de $3,6 \mu\text{m}$ ont été associés pour enregistrer simultanément la bande d'émission à $3 \mu\text{m}$ du méthane et la bande d'émission 1-0 du monoxyde de carbone. Le **Tableau 11** consigne les conditions expérimentales utilisées pour l'acquisition des spectres.

I	$P_{\text{uis.}}$	$T \pm \Delta T$	P_{ch}	ϕ_{iris}	$\Delta \nu_D$	$Res.$	Nb. de balayages	$Q_v(\text{CH}_4)$
A	W	K	Pa	mm	cm^{-1}	cm^{-1}		slm
20	125	620 ± 5	6,93	1,7	0,012	0,012	2500	3
50	420	918 ± 5	7,20	1,7	0,015	0,012	1200	3
80	730	1404 ± 10	8,12	2,5	0,018	0,020	2000	3
100	1500	1479 ± 12	8,80	2,5	0,019	0,020	2000	3
130	1780	1532 ± 20	10,66	2,5	0,019	0,020	2000	3
130	1780	1715 ± 25	9,33	2,5	0,020	0,020	1800	1,5

Tableau 11 : Conditions expérimentales pour l'acquisition des spectres d'émission du méthane et du CO : intensité et puissance générées par le générateur de courant, température déduite du spectre CO, pression de la chambre de détente, diamètre de l'iris du spectromètre, largeur $\Delta \nu_D$, résolution instrumentale, nombre de balayages accumulés par le spectromètre et débit volumique standard du méthane.

Dans cette étude, le débit volumique standard du CO est fixé à 0,1 slm. Les températures des spectres obtenus s'échelonnent entre 620 et 1715 K. Nous avons réduit le débit $Q_v(\text{CH}_4)$ de 3 slm à 1,5 slm pour générer un spectre à la température maximale de 1715 K. Les spectres ont été enregistrés à la résolution Doppler qui correspond à la largeur totale à mi-hauteur. Sa formule analytique est rappelée ci-dessous :

$$\Delta \nu_D = 2 \times 3,581 \cdot 10^{-7} \nu_{ij} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{I.4-1})$$

où M est la masse molaire du méthane ($16,0425 \text{ g.mol}^{-1}$).

Les valeurs $\Delta\nu_D$ calculées à 2700 cm^{-1} (limite basse de nos enregistrements) sont reportées dans le **Tableau 11**. La résolution instrumentale $Res.$, a, de ce fait, été limitée à une valeur proche de la résolution Doppler afin de conserver un bon signal sur bruit (S/B) pour un nombre de balayages raisonnable (2000 balayages à la résolution de $0,02\text{ cm}^{-1}$ correspondent à un temps d'acquisition d'environ 15 heures).

La **Figure 7** présente une série de spectres d'émission enregistrés à différentes températures. La bande d'émission du CO bien visible au-delà de 2000 cm^{-1} est utilisée en tant que thermomètre rotationnel pour déterminer la température du gaz.

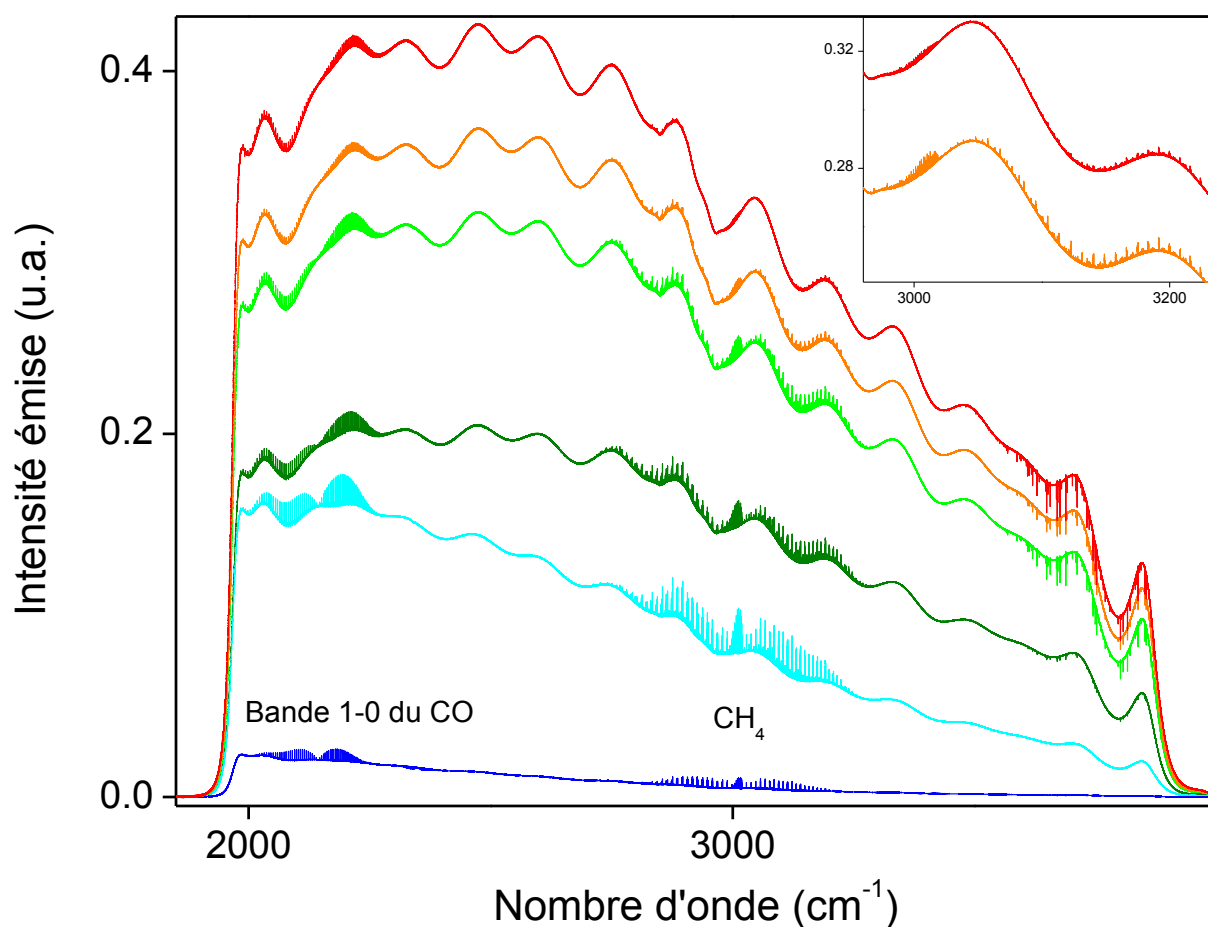


Figure 7 : Spectres expérimentaux d'émission du CO autour de 2000 cm^{-1} et du méthane autour de 3000 cm^{-1} . Les spectres obtenus à 620 (-), 918 (-), 1404 (-), 1479 (-), 1532 (-) et 1715 K (-) sont distribués du bas vers le haut de la figure. Un agrandissement d'une zone spectrale des spectres à 1532 et 1715 K est placé en haut à droite de cette figure. Des raies en absorption qui pointent au-delà de 3500 cm^{-1} proviennent d'eau atmosphérique résiduelle.

Les spectres d'émission du méthane s'étendent sur une gamme de nombre d'onde comprise entre 2700 cm^{-1} et 3300 cm^{-1} . Ces spectres sont superposés à un continuum d'émission qui provient du barreau de graphite et qui peut être assimilé à un corps gris, dont l'émissivité totale, indépendante du nombre d'onde et de la direction d'observation, est très proche de un. Autrement dit, le rayonnement émis par le graphite est donné à un facteur près (son émissivité) par la fonction de Planck. Ce continuum d'émission est donc comparé à la fonction de Planck pour accéder à la fonction de transmission instrumentale. Rappelons que l'augmentation de la température induit simultanément une augmentation de l'aire sous la courbe de Planck et un décalage de son maximum³ vers le bleu, c'est-à-dire vers des valeurs de nombre d'onde plus élevées (voir **Figure 8**). La **Figure 7** montre par ailleurs une variation de l'amplitude des raies d'émission du méthane (et du CO) en fonction de la température. L'intensité des raies croît dans un premier temps avec la température avant d'atteindre un maximum puis de décroître. La puissance rayonnée par un gaz augmente effectivement avec la température mais l'intensité émise se répartie sur un nombre croissant de transitions. Ces deux effets antagonistes expliquent l'évolution observée qui dégrade sensiblement le rapport *S/B* des spectres enregistrés aux plus hautes températures. Les oscillations observées proviennent simplement de la réponse du filtre optique interférentiel utilisé. Les raies en absorption proviennent de la vapeur d'eau résiduelle du spectromètre.

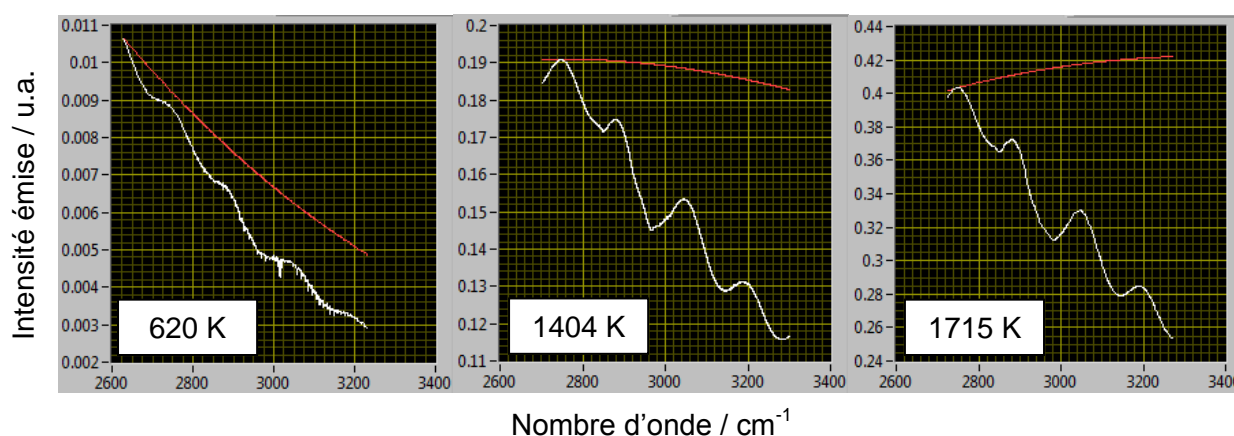


Figure 8 : Superposition de la courbe de Planck en rouge sur le continuum d'émission en blanc entre 2700 et 3300 cm^{-1} et à 620 , 1404 et 1715 K .

³ Le maximum de la courbe de Planck est donné par la loi de Wien : $\nu_{\max} = 4,965 k_B T / hc = T / 2,898 \cdot 10^{-3}$.

I.5. Traitement des spectres expérimentaux

Les intensités et les positions des raies ont été mesurées pour chaque transition observée par le logiciel Wspectra [41]. Ce logiciel applique le profil de raies sur chaque transition repérée dans le spectre et ajuste les paramètres de chaque raie successivement en minimisant l'écart type entre les spectres calculé et observé. Il prend en compte les corrections d'apodisation (Boxcar dans notre cas) et de fonction d'iris. Un profil gaussien pur a été choisi comme profil de raie, car nous avons vu que l'élargissement par pression est très faible par rapport à l'élargissement Doppler (voir paragraphe I.1).

Le signal enregistré par le spectromètre $I^{mes}(\nu)$ contient non seulement la contribution radiative du gaz de méthane $I^{gaz}(\nu)$ (spectre de raies résolues) mais aussi le continuum d'émission des parois du barreau du graphite $I^{graph}(\nu)$. Ces deux contributions sont néanmoins affectées par la fonction de transmission $F^{trans}(\nu)$ de l'instrument liées aux éléments optiques du spectromètre que l'émission infrarouge rencontre sur son chemin optique (fenêtre, miroirs, séparatrice, filtre optique et détecteur). Cette fonction de transmission qui modifie les intensités relatives des raies n'est pas connue et doit être déterminée pour corriger tous les spectres de sa contribution. Le continuum d'émission provient exclusivement du graphite dont le rayonnement est très proche de celui d'un corps noir. Or ce continuum n'est pas reproduit par la fonction de Planck, ce qui montre que la courbe de transmission de l'instrument dépend fortement de la longueur d'onde du rayonnement. Ne pas la prendre en compte reviendrait à faire une erreur sur les intensités des raies d'émission.

Le signal infrarouge mesuré peut s'exprimer par la relation suivante :

$$I^{mes}(\nu) = [I^{gaz}(\nu) + I^{graph}(\nu)] \times F^{trans}(\nu) \quad (I.5-1)$$

où le produit $I^{graph}(\nu) \times F^{trans}(\nu)$ correspond au continuum d'émission qui est également la ligne de base des spectres. Cette ligne de base est fournie par le logiciel Wspectra lors de la phase de mesure de l'aire et de la position des raies d'émission. La fonction de transmission $F^{trans}(\nu)$ est donc évaluée en divisant le continuum d'émission observé par le continuum d'émission théorique du graphite. Pour déterminer ce continuum, nous considérons tout d'abord que le graphite se comporte comme un corps gris c'est-à-dire d'émissivité ε constante. Ceci nous permet d'écrire sa luminance, donnée par la fonction de Planck multipliée par ε :

$$L_{\nu}^{graph} = \varepsilon L_{\nu}^0(T) \quad (I.5-2)$$

La puissance lumineuse, émise par le graphite et récupéré *in fine* par le détecteur (dénommée simplement « intensité » par la suite), est proportionnelle à la luminance du graphite qui est elle-même proportionnelle à celle du corps noir, si bien que l'on a finalement :

$$I_{graph}(\nu) \propto L_{\nu}^0(T) \quad (1.5-3)$$

Le coefficient de proportionnalité résulte de l'émissivité ε , mais aussi de l'angle solide Ω sous lequel la lumière est collectée et de la surface effective S_e de la source du graphite. Puisque ces trois paramètres ne sont pas connus, on ne peut pas calculer la fonction de transmission de façon absolue. Cependant, puisqu'ils ne dépendent pas du nombre ν , la détermination d'une fonction de transmission relative $F^{trans'}(\nu)$ reste possible. Il est néanmoins indispensable d'évaluer la température pour calculer la fonction de Planck. En résumé, la température T est utilisée pour extraire de la ligne de base une fonction $F^{trans'}(\nu)$ qui est proportionnelle à la fonction de transmission réelle. La relation de ces trois grandeurs suit la relation suivante :

$$F^{trans'}(\nu) = \frac{I_{graph}(\nu)F^{trans}(\nu)}{L_{\nu}^0(T)} \quad (1.5-4)$$

Finalement, les intensités relatives des raies $I^{gaz}(\nu_{ij})$ sont corrigées en les divisant par $F^{trans'}(\nu)$ (voir **Figure 9**). Pour résoudre l'équation 1.5-4, nous avons arbitrairement fait coïncider la courbe du corps noir et le continuum d'émission en un point. La fonction $F^{trans'}(\nu)$ est donc égale à un en ce point particulier.

Les spectres expérimentaux corrigés par la fonction $F^{trans'}(\nu)$ sont ensuite calibrés en nombre d'onde à partir de l'équation suivante :

$$\nu_{cal} = \frac{\nu_{ij} - \nu}{c_7} - c_8 \quad (1.5-5)$$

où ν_{cal} , ν_{ij} et ν sont respectivement les nombres d'onde calibré, expérimentaux et de référence (Hitran). Les constantes c_7 et c_8 sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la fonction $f(\nu_{ij}-\nu)=\nu$ utilisée pour la calibration en fréquence. En pratique, le décalage en fréquence est de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} .

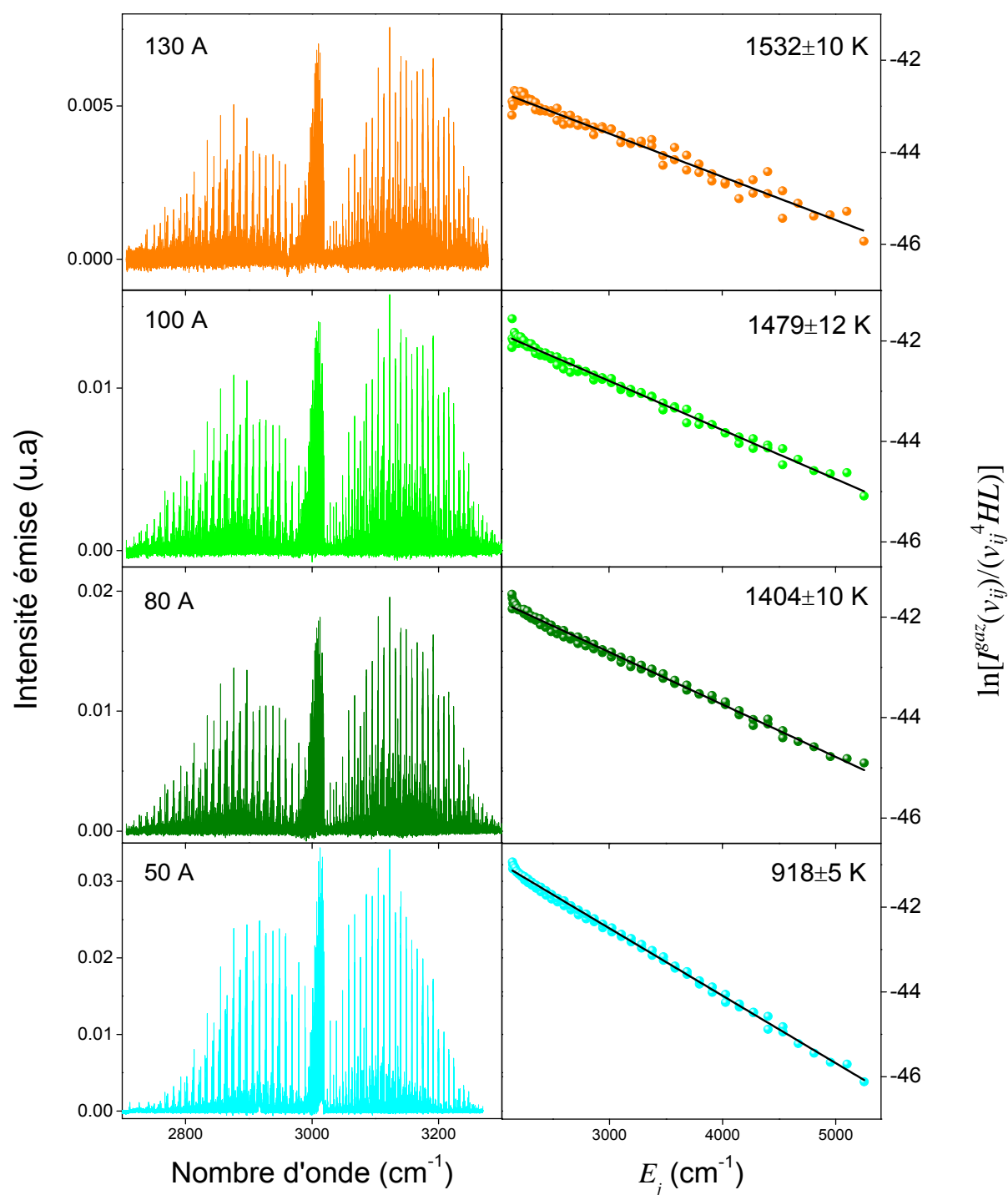


Figure 9 : A gauche, représentation des spectres expérimentaux d'émission du méthane enregistrés à différentes températures, corrigés de la fonction de transmission et calibrés en nombre d'onde et en intensité. A droite, tracés de Boltzmann relatifs aux spectres expérimentaux. La température relative aux spectres est réalisée sur la bande 1-0 du CO.

I.6. Détermination de la température

La température du gaz est supposée être en équilibre avec celle du barreau de graphite. La température rotationnelle du gaz est extraite des intensités relatives des raies de rotation-vibration de la bande d'émission 1-0 du CO. La température est évaluée à l'aide de la méthode des « tracés de Boltzmann » pour les branches P et R indépendamment (voir **Figure 9**). La fonction utilisée s'écrit sous la forme suivante (l'émission dépend du plus haut niveau d'énergie E_j) [18] :

$$\ln \left[\frac{I^{gaz}(v_{ij})}{v_{ij}^4 HL} \right] \propto \frac{E_j}{k_B T} \quad (I.6-1)$$

L'acronyme HL est le facteur de Hönl-London. Dans le cas du CO, il s'exprime par $HL=J''$ pour la branche P ou par $HL=J''+1$ pour la branche R. L'énergie E_j est obtenue à partir de l'énergie E_i du niveau d'énergie inférieur et du nombre d'onde de la transition obtenus à partir de la base de données Hitran (voir équation I.1-1).

L'écart de température observé entre la valeur obtenue pour la branche P et celle obtenue pour la branche R nous donne un intervalle d'incertitude sur la température de 5 à 25 K. Chaque tracé de Boltzmann est linéaire ce qui exclut tout gradient de température dans la cavité du barreau. Cependant, un décalage est observable pour les petites valeurs J'' qui peut être dû à la détente du gaz et à son refroidissement lors de son passage du barreau de graphite à la chambre sous vide.

Nous avons reproduit ce travail en remplaçant le méthane par de l'argon afin d'estimer la température maximale que peut atteindre la source HES. Le **Tableau 12** rassemble les conditions expérimentales de cette étude.

I	$Puis.$	$T \pm \Delta T$	P_{ch}	ϕ_{iris}	$Res.$	Nb. de Balayage	$Q_v(Ar)$
A	W	K	Pa	Mm	cm^{-1}		Slm
80	760	1505±5	4,88	2,5	0,02	600	3
100	1100	1593±5	6,93	2,5	0,02	500	3
130	1729	1611±5	7,66	2,5	0,02	600	3
130	1729	1743±10	6,13	2,5	0,02	600	1,5

Tableau 12 : Conditions expérimentales pour l'acquisition des spectres d'émission du CO.

La comparaison des **Tableaux 11** et **12** montre une température du mélange Ar:CO plus élevée que pour un mélange CH₄:CO lorsque le courant I est inférieur à 100 A. Au-delà de cette valeur, les températures mesurées de ces mélanges sont néanmoins proches. Pourtant des études expérimentales ont montré qu'à l'équilibre thermodynamique, le méthane se décompose (craquage thermique) totalement et endothermiquement sans catalyseur à des températures supérieures à 1500 K [42,43]⁴. Lors du démontage de la source HES après nos expériences, nous n'avons pas observé de dépôts de matière carbonée résultant d'une éventuelle dégradation du méthane. L'énergie thermique apportée par la source HES n'a donc pas servi à casser les liaisons du méthane. Nous pensons donc que le rendement thermique du barreau de graphite se dégrade lorsque le courant devient supérieur à 100 A, une partie importante de la puissance du barreau imposée par le courant se dissipant dans les diverses parties du dispositif.

I.7. Modélisation des spectres d'émission

Au cours d'un travail précédent effectué à l'IPR sur la bande à 3 μm de l'acétylène à haute température, Moudens et *al.* [44,45] ont révélé que le gaz émetteur réabsorbe, le long de l'axe visé, une partie des photons émis, provoquant une altération du rapport d'intensité des raies *ortho* et *para*. Un tel phénomène d'autoabsorption caractérise les milieux optiquement épais et joue un rôle important dans la modélisation des transferts radiatifs, comme par exemple dans le cas d'un plasma [46,47]. Il a également été mis en évidence sur des spectres Raman [48,49]. Il est à l'origine d'une saturation des raies, d'autant plus forte que la densité colonne est forte et que la section efficace d'absorption des raies est importante.

L'extraction des sections efficaces σ_{ij} raie par raie des spectres du méthane dans la région à 3 μm a été précédemment réalisée par Thiévin et *al.* [50,51] mais sans considérer le phénomène d'autoabsorption. Nous avons par conséquent décidé de reproduire les mesures expérimentales pour évaluer l'influence de l'autoabsorption sur les intensités des raies mesurées.

⁴ Réaction de dissociation du méthane : $\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$, $\Delta H^\circ = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (216 kJ.mol^{-1} pour CH₄ à 298 K et pour les produits à 2000 K). L'énergie d'activation de cette réaction est comprise entre 312 et 451 kJ.mol^{-1} . Selon le temps de résidence, des produits tels que l'éthane C₂H₆, l'éthylène C₂H₄ ou l'acétylène C₂H₂ peuvent être observés lors de la déshydrogénation du méthane.

I.7.1. Milieu émissif et absorbant

Les effets d'autoabsorption à l'intérieur d'une cavité cylindrique ont été étudiés en détail par Kim [52]. La **Figure 10** présente un schéma de notre dispositif dont la présence du diaphragme devant la fenêtre à la sortie du barreau réduit le problème à une seule dimension.

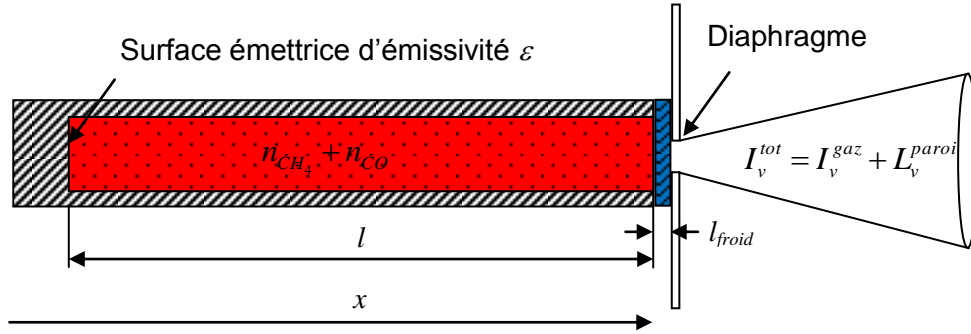


Figure 10 : Schéma de la cavité émettrice. Le rectangle rouge représente la zone dans laquelle photons émis sont réabsorbés par des molécules caractérisées par une même température (autoabsorption). Le rectangle bleu définit la zone plus froide en sortie de barreau dans laquelle sont absorbés les photons émis par les molécules de la partie chaude (en rouge). On considère que le gaz de la zone bleue est trop froid pour émettre un rayonnement dans l'infrarouge moyen.

La radiation totale recueillie par le détecteur contient toutes les contributions radiatives du barreau, *i.e.* l'émission du gaz dont une fraction est autoabsorbée et l'émission de la paroi d'émissivité ε dont une partie est également absorbée par le gaz.

La loi de Beer-Lambert permet d'exprimer la partie du rayonnement des parois absorbée par le gaz de la manière suivante :

$$I^{abs} = L_v^{paroi} \exp(-\sigma(v)nl) = \varepsilon L_v^0(T) \exp(-\sigma(v)nl) \quad (I.7-1)$$

où L_v^{paroi} est l'émission de la paroi du barreau et $\sigma(v)$ est la section efficace d'absorption qui dépend du profil de raie selon la relation suivante :

$$\sigma(v) = \sigma_{ij} g_D(v - v_{ij}) \quad (I.7-2)$$

où $g_D(v - v_{ij})$ définit un profil gaussien normalisé pour chaque raie. Son expression est donnée par l'équation ci-après.

$$g_D(v - v_{ij}) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Delta v_D} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{2(v - v_{ij})}{\Delta v_D} \right)^2 \right] \quad (1.7-3)$$

Nous avons choisi un pas de 10^{-3} cm^{-1} soit 70 points par raie⁵ pour tracer le profil gaussien des raies simulées à l'aide de notre modèle de transfert radiatif et des données de la base Hitran 2008.

L'intensité émise par une tranche de gaz située en x , de largeur élémentaire dx et de densité n s'écrit de la manière suivante :

$$dI^{sp} = L_v^0(T) \sigma(v) n dx \quad (1.7-4)$$

Une fraction de cette intensité est réabsorbée par les molécules situées entre x et la sortie du barreau ($x=l$), ce qui correspond à une longueur d'absorption de $(l-x)$. L'intensité transmise devient alors :

$$dI^{autoabs} = dI^{sp} \exp[-\sigma(v)n(l-x)] dx \quad (1.7-5)$$

En intégrant l'équation 1.7-5 sur la longueur l de la cavité, on obtient finalement :

$$I^{autoabs} = L_v^0(T) [1 - \exp[-\sigma(v)nl]] \quad (1.7-6)$$

Le bilan radiatif des trois processus décrits ci-avant se résume donc par l'équation suivante :

$$I_v^{tot} = I_v^{gaz} + L_v^{paroi} \quad (1.7-7)$$

$$I_v^{tot} = I_v^{abs} + I^{autoabs} \quad (1.7-8)$$

où I_v^{tot} est l'émission totale.

Soit,

$$I_v^{gaz} = I_v^{tot} - L_v^{paroi} = I_v^{abs} + I^{autoabs} - L_v^{paroi} \quad (1.7-9)$$

⁵ D'après le théorème de Shannon-Nyquist, la fréquence d'échantillonnage doit être au moins deux fois supérieure à la fréquence d'origine du signal.

Au final, I_v^{gaz} suit la relation suivante :

$$I_v^{gaz} = (1 - \varepsilon) L_v^0(T) \{1 - \exp[-\sigma(\nu)nl]\} \quad (1.7-10)$$

On remarque que lorsque l'émissivité ε vaut 1 (hypothèse du corps noir), toute la radiation émise est réabsorbée. L'intensité transmise est alors nulle. Si on considère que l'émissivité des parois de la cavité ne dépend pas du nombre d'onde ν , le facteur $(1 - \varepsilon)$ devient un facteur d'échelle, son influence est alors identique sur toutes les raies [45].

L'amplitude des raies qui se détachent du continuum d'émission sera donc d'autant plus grande que l'émissivité des parois sera faible. Diminuer l'émission des parois revient en quelque sorte à augmenter le contraste. C'est dans ce but qu'une pastille en tantale a été positionnée à l'intérieur de la cavité du barreau (voir chapitre 1), nous avons considéré que l'émissivité ε correspond à celle du tantale. Sa formule analytique⁶ écrite ci-après est un polynôme de second ordre valable lorsque la température est comprise entre 300 et 2300 K [53]. En pratique, cette grandeur est proche de 0,33 pour une gamme de température allant de 620 à 1715 K.

$$\varepsilon = 0,35236 - 2,6721 \cdot 10^{-5} T + 5,8179 \cdot 10^{-9} T^2 \quad (1.7-11)$$

Par ailleurs, à la sortie du barreau, des molécules plus froides pourraient absorber une fraction de la lumière qui s'échappe de la cavité. En tenant compte de ce phénomène, l'équation 1.7-10 devient :

$$I_v^{gaz} = (1 - \varepsilon) L_v^0(T) \{1 - \exp[-\sigma(\nu)nl]\} \exp\{-\sigma(\nu, T_{froid}) n_{froid} l_{froid}\} \quad (1.7-12)$$

où T_{froid} , n_{froid} et l_{froid} sont respectivement la température, la densité et la longueur d'absorption du gaz froid. $\sigma(\nu, T_{froid})$ est la section efficace d'absorption calculée à T_{froid} .

Dans notre modèle, la différence de marche finie, l'apodisation (Boxcar) et la fonction d'iris du spectromètre ne sont pas pris en compte. Nous avons considéré des profils de raie gaussiens.

⁶ Cette formule empirique découle de la loi de Kirchhoff et correspond à l'émissivité mesurée dans la direction normale à la surface.

La **Figure 11** présente deux exemples (*a* et *b*), de modélisation caractérisant l'évolution des profils de la raie R(0) de la bande froide ν_3 en fonction des densités n et n_{froid} . Nous nous sommes basés sur l'équation I.7-10 pour tracer les profils de raie (*a*) à 1404 K.

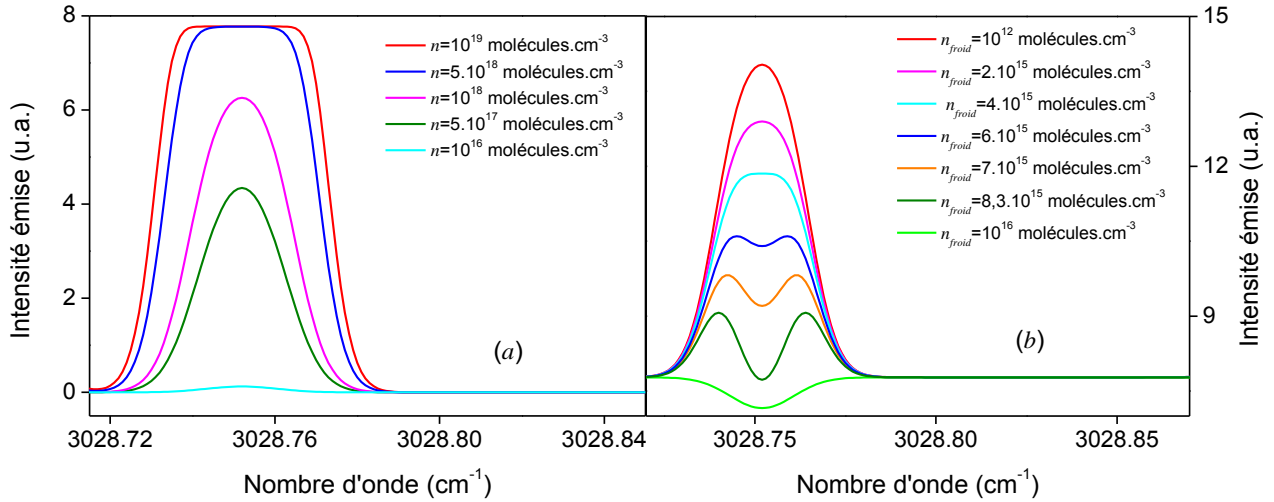


Figure 11 : Evolution des profils de raies simulés par notre modèle de transfert radiatif pour différentes densités de gaz chaud (intérieur de la cavité) et froid (extérieur de la cavité).

Le modèle met en évidence l'effet de l'augmentation de la densité n sur le profil d'une raie qui se trouve modifié par le phénomène d'autoabsorption. En effet, l'intensité émise étant limitée par la loi de Planck, le sommet de la raie s'aplatit lorsque la densité atteint une valeur suffisamment élevée ($>10^{18}$ molécule.cm⁻³ pour la transition choisie à la température considérée). La raie prend la forme d'un créneau pour les densités élevées. Un autre profil particulier (*b*) résulte de l'absorption d'une partie des photons émis par le gaz chaud par une couche du même gaz à plus basse température. Les profils du côté droit de la figure (*b*) ont été obtenus par application de l'équation I.7-12 avec $T=1404$ K, $T_{froid}=800$ K, $n_{froid}=5 \cdot 10^{15}$ molécule.cm⁻³ et $l_{froid}=2$ cm. On observe la superposition d'une raie d'émission et d'une raie d'absorption moins large causée par un gaz plus froid. Dans notre exemple, la raie résultante semble se dédoubler lorsque la densité n_{froid} atteint $6 \cdot 10^{15}$ molécule.cm⁻³ puis finit par pointer vers le bas lorsque la densité n_{froid} est égale à 10^{16} molécule.cm⁻³. Nous n'avons pas observé de tels profils « anormaux » sur nos spectres du méthane, ce qui n'est pas le cas pour les spectres de l'acétylène.

I.7.2. Extraction de la densité

L'extraction des densités expérimentales ou l'évaluation de l'autoabsorption (voir plus bas) est basée sur la comparaison des spectres expérimental et simulé de la bande froide ν_3 . Cette dernière a été choisie car elle reste la bande la plus intense de la région à 3 μm aux températures considérées. Une procédure automatisée sous Labview a été élaborée pour extraire des spectres expérimentaux les raies appartenant à la bande ν_3 à partir de Hitran 2008. Ce n'est pas une tâche forcément triviale car les raies de nos spectres d'émission sont élargies par l'effet Doppler et peuvent être constituées de plusieurs composantes, certaines issues de la bande ν_3 et d'autres issues de bandes chaudes.

En pratique, on recherche les coïncidences entre les raies dans un intervalle de $0,01 \text{ cm}^{-1}$ autour de chaque raie. Nous avons affiné le tri entre les raies expérimentales et celles répertoriées dans Hitran 2008 en imposant un seuil limite pour les sections efficaces σ_{ij} . Ce seuil est généralement fixé à environ $10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$. Une raie expérimentale dont l'intensité provient de plusieurs composantes est comparée à une raie simulée pour laquelle la section efficace d'absorption effective a été prise égale à la somme des sections efficaces d'absorption de chacune des composantes. Une fois ce travail effectué, nous avons normalisé chaque raie de la bande ν_3 du spectre expérimental par la somme des intensités des raies retenues. Une normalisation identique a été appliquée aux raies du spectre simulé par notre modèle.

En utilisant l'équation I.7-10 (effet d'absorption négligé), on obtient :

$$\frac{\overline{I_{\nu_{ij}}^{gaz}}}{\sum_k \overline{I_{\nu_{ij,k}}^{gaz}}} = \frac{(1-\varepsilon)L_{\nu_{ij}}^0(T)\{1-\exp[-\sigma(\nu)nl]\}}{(1-\varepsilon)\sum_k L_{\nu_{ij,k}}^0(T)\{1-\exp[-\sigma(\nu)_k nl]\}} \quad (\text{I.7-13})$$

où $\overline{I_{\nu_{ij}}^{gaz}}$ est l'aire expérimentale normalisée.

Remarquons que le terme $(1-\varepsilon)$ s'élimine, ce qui signifie que l'émissivité ε n'a aucune influence sur les intensités relatives. Cette démarche, valable en présence d'effet d'autoabsorption, a été utilisée dans les travaux de Moudens et al. [44,45] pour extraire la densité d'échantillons d'acétylène à hautes températures.

La densité n_{exp} absolue du méthane est déterminée en minimisant la somme des carrés des écarts entre aires mesurées normalisées et aires simulées normalisées (voir **Figure 12** et Annexe 1).

L'examen du **Tableau 13** révèle une augmentation de la densité n_{exp} de $1,87 \cdot 10^{16} \text{ molécule.cm}^{-3}$ à $5,43 \cdot 10^{17} \text{ molécule.cm}^{-3}$ sur un intervalle de température allant de 620 à 1715 K. Ceci confirme

que le palier de dissociation du méthane n'est pas atteint dans cette gamme de température, on observerait en effet une diminution de la densité. Une augmentation de la densité avec la température semble cependant contradictoire avec la loi des gaz parfaits, qui énonce une diminution de la densité lorsque la température augmente à pression constante (fixée par le débit volumique totale des gaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}$) et le pompage, voir chapitre 1). Nous devons par conséquent rester critiques sur ces valeurs.

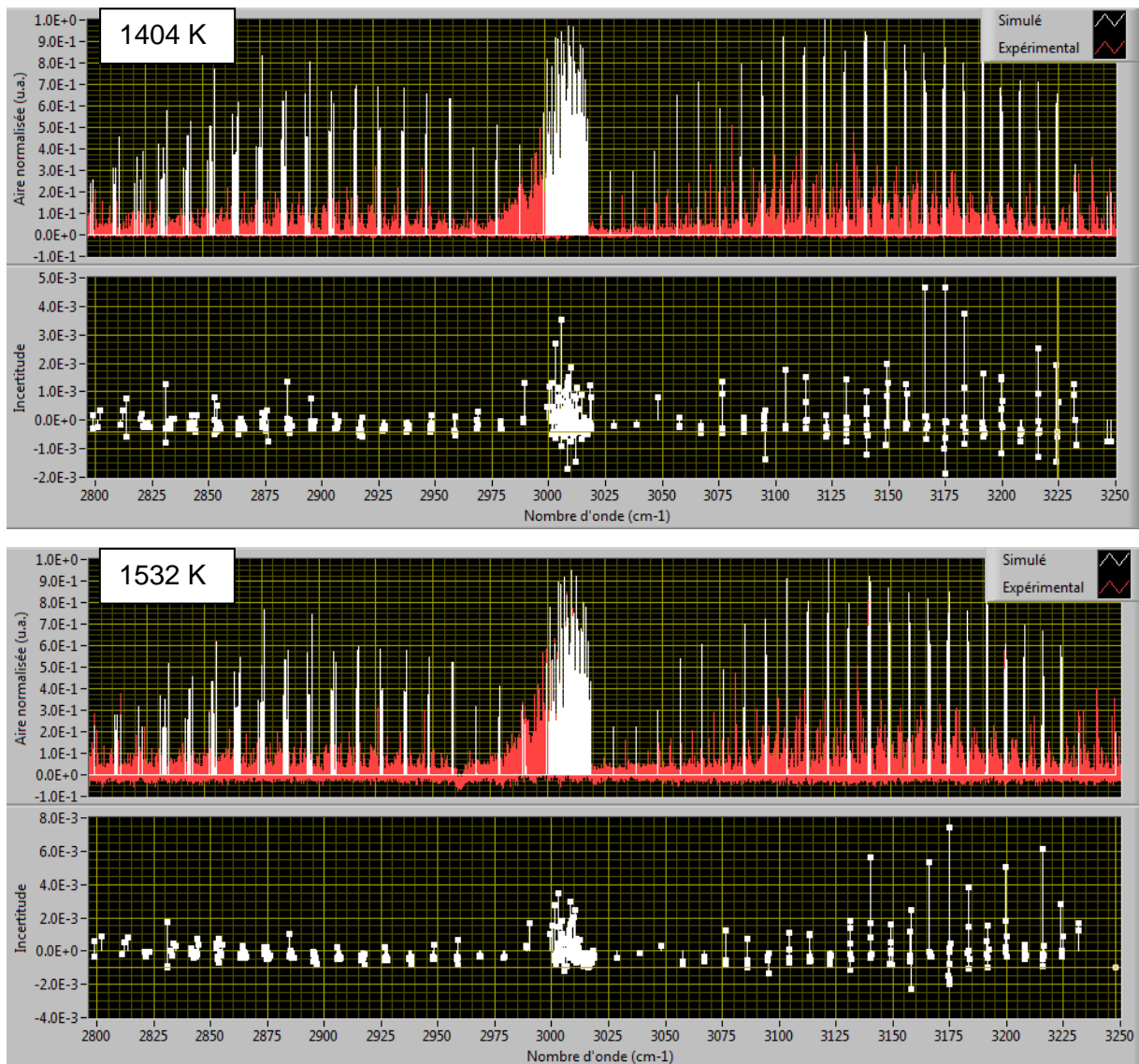


Figure 12 : Mise en coïncidence des raies de la bande ν_3 observées (en rouge) et simulées (en blanc) à 1404 et 1532 K. Les panneaux inférieurs donnent les écarts entre aires mesurées et aires simulées normalisées.

$T \pm \Delta T$	Nombre de raies	Seuil limite de σ_{ij}	$\overline{\eta_{\text{exp}}}$	n_{exp}	Ecart type
K		$\text{cm}^{-1}/(\text{molécule.cm}^{-2})$		molécule.cm^{-3}	
620 \pm 5	389	1,9.10 ⁻²¹	1,11.10 ¹⁶	1,87.10 ¹⁶	7,63.10 ⁻⁵
918 \pm 5	440	1,3.10 ⁻²¹	8,36.10 ¹⁵	3,88.10 ¹⁶	1,05.10 ⁻⁴
1404 \pm 10	353	1,6.10 ⁻²¹	3,16.10 ¹⁵	1,93.10 ¹⁷	2,20.10 ⁻⁴
1479 \pm 12	392	1,0.10 ⁻²¹	2,46.10 ¹⁵	2,11.10 ¹⁷	2,78.10 ⁻⁴
1532 \pm 20	382	1,0.10 ⁻²¹	2,13.10 ¹⁵	2,10.10 ¹⁷	3,96.10 ⁻⁴
1715 \pm 25	372	5,0.10 ⁻²²	7,29.10 ¹⁴	5,43.10 ¹⁷	9,22.10 ⁻⁴

Tableau 13 : Nombres de raies et seuil limite σ_{ij} considérés lors de la modélisation, écart type associés au rapport des aires mesurées normalisées sur les aires simulées normalisées, facteur $\overline{\eta_{\text{exp}}}$ le plus probable et densité n extraits des spectres expérimentaux d'émission du méthane.

Une des raisons de la surestimation des valeurs n_{exp} pourrait provenir d'une altération insuffisante de l'intensité des raies par le phénomène d'autoabsorption. En absence d'autoabsorption les intensités relatives des raies d'émission ne dépendent pas de la densité du gaz. Une autre raison pourrait être liée à une absorption liée à un gaz froid en sortie de cavité. La première hypothèse semble être la plus plausible car nos simulations montrent que la présence d'une quantité significative de gaz froid induit l'apparition de raies en absorption, comme cela a été observé sur les spectres de l'acétylène (voir paragraphe II).

I.7.3. Extraction des sections efficaces d'absorption intégrées

L'extraction des sections efficaces d'absorption intégrées à partir des spectres d'émission se heurte au fait que nous ne connaissons pas précisément l'angle solide de collection de la lumière (Ω), ni la valeur de la surface apparente émettrice (S_e), ni *a priori* la densité des molécules sondées (n). Les quantités auxquelles nous avons accès sont par conséquent relatives. Notre démarche est donc de déterminer un facteur de calibration à partir de certaines des raies du spectre qui sont déjà répertoriées dans la base de données Hitran 2008. Ce facteur de calibration [50,51], que nous appellerons η , est ensuite appliqué à l'ensemble des raies de notre spectre. En absence d'autoabsorption, il peut s'estimer à partir des équations I.3-17 et I.7-10. Il s'obtient en divisant l'aire de la raie d'émission ($\overline{I_{vij}^{gaz}}$) par la section d'efficace d'absorption intégrée de la transition, calculée à la température du gaz par l'équation I.3-18, et par la valeur de la fonction de Planck à la température T du gaz (voir équation I.3-16). Il suit la relation suivante :

$$\eta = \frac{\overline{I_{\nu_{ij}}^{gaz}}}{L_{\nu_{ij}}^0(T)\sigma_{ij}} = \Omega S_e (1 - \varepsilon)nl \quad (1.7-14)$$

Les choses se compliquent en cas de saturation des raies par autoabsorption, ou si les intensités des raies d'émission sont affectées par un gaz absorbant plus froid présent en sortie de barreau. Ce dernier cas est heureusement à éliminer car nous n'avons jamais détecté de raies présentant des profils déformés comme ceux simulés sur la **Figure 11 (b)**. La densité du gaz froid est trop faible pour affecter significativement l'émission. Par contre, les précédentes mesures sur l'acétylène [44,45] ont révélé l'existence d'une autoabsorption significative. Nous avons donc cherché à savoir à quel point nos mesures sur le méthane sont affectées par le même phénomène.

Il est aisé de voir d'après l'équation 1.7-10 que les intensités sont d'autant plus affectées que le produit $\sigma(\nu)nl$ est grand. C'est-à-dire quand la densité du gaz est élevée et/ou quand les sections efficaces sont importantes. Pour une densité fixée, ce sont donc les raies les plus intenses qui vont être les plus affectées. C'est ce que montrent les spectres simulés de la partie droite de la **Figure 13**. Le spectre supérieur est un cas de référence, il correspond à une faible densité de 10^{14} molécule.cm⁻³ pour laquelle il n'y a pas de saturation. Cette dernière affecte les raies intenses pour une densité de 10^{17} molécule.cm⁻³ (spectre du milieu). Enfin, la totalité des raies sont saturées sur le spectre du bas de cette figure qui correspond à une forte densité de 10^{19} molécule.cm⁻³. Il est clair que dans ce cas cela n'a plus de sens d'extraire un facteur de calibration du spectre.

Pour connaître le degré de saturation de nos spectres nous avons simulé les raies d'émission de la bande froide ν_3 à partir de l'équation 1.7-10. Les températures ont été fixées aux valeurs expérimentales et la densité a été variée de 10^{14} à 10^{19} molécule.cm⁻³. Nous avons ensuite tracé l'évolution du facteur η en fonction de la section efficace d'absorption intégrée des raies par application de l'équation 1.7-14 aux spectres simulés. L'évolution du facteur η en fonction de la section efficace σ_{ij} à différentes densité n et température T est représentée sur les **Figures 13 à 15** et en Annexe 2. Afin de faciliter les comparaisons, les facteurs η ont été divisés par le produit $(1-\varepsilon)ln$. Les courbes $\eta = f(\sigma_{ij})$ pour les spectres simulés correspondent aux symboles carrés.

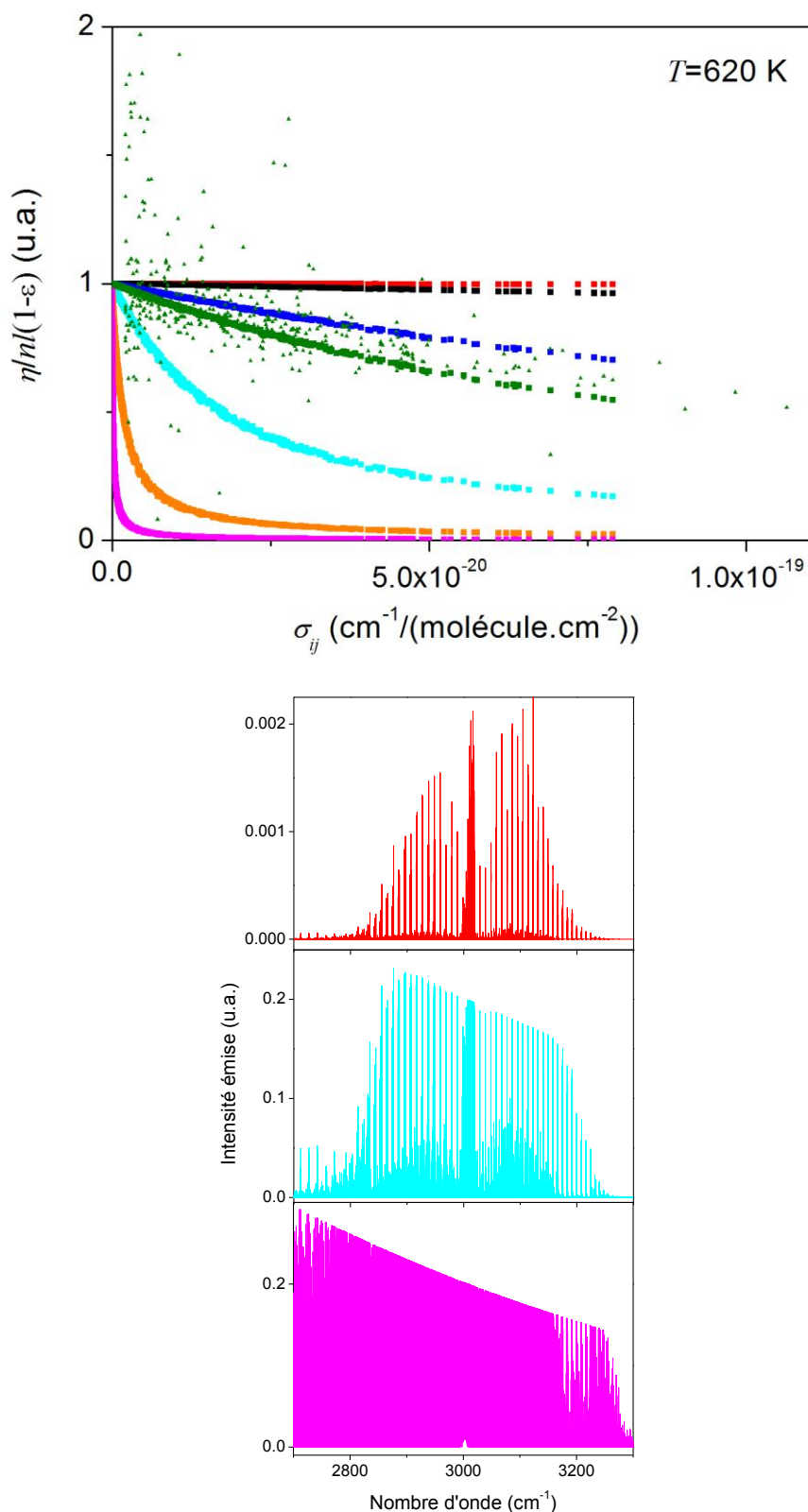


Figure 13 : En haut, évolution des facteurs η et η_{exp} en fonction de la section σ_{ij} à 620 K sur une gamme de densité n allant de 10^{14} à 10^{19} molécule.cm⁻³. (■) $n=10^{14}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{15}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{16}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=1.87 \cdot 10^{16}$ molécule.cm⁻³; (▲) $n_{exp}=1.87 \cdot 10^{16}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{17}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{18}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{19}$ molécule.cm⁻³. En bas, représentation de trois spectres simulés par notre modèle à 10^{14} , 10^{17} et 10^{19} molécule.cm⁻³.

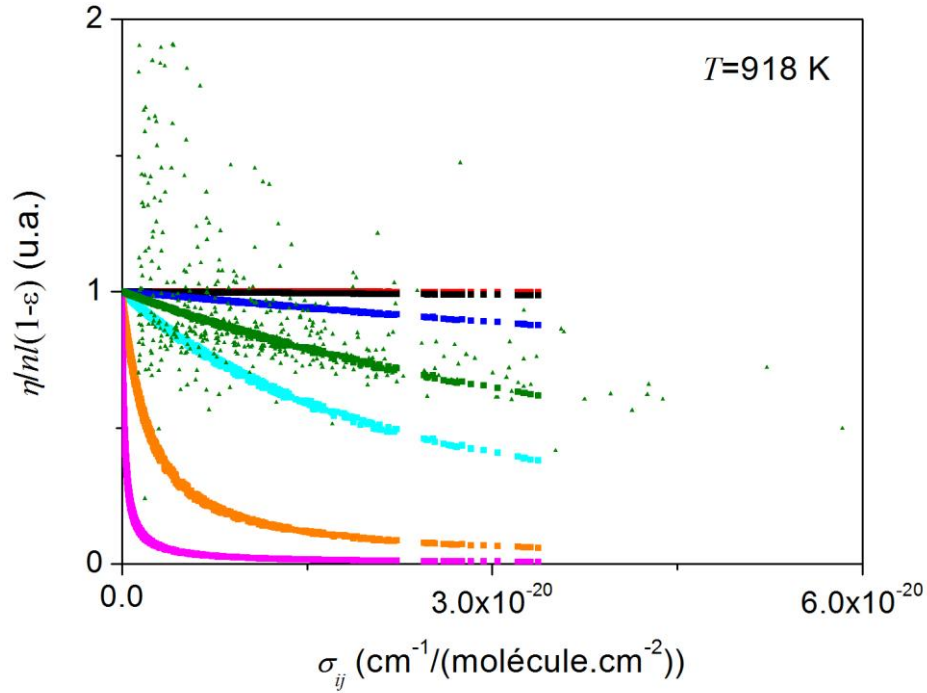


Figure 14 : Evolution des facteurs η et η_{exp} en fonction de la section σ_{ij} à 918 K sur une gamme de densité n allant de 10^{14} à 10^{19} molécule.cm⁻³. (■) $n=10^{14}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{15}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{16}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=3,88.10^{16}$ molécule.cm⁻³; (▲) $n_{exp}=3,88.10^{16}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{17}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{18}$ molécule.cm⁻³; (■) $n=10^{19}$ molécule.cm⁻³.

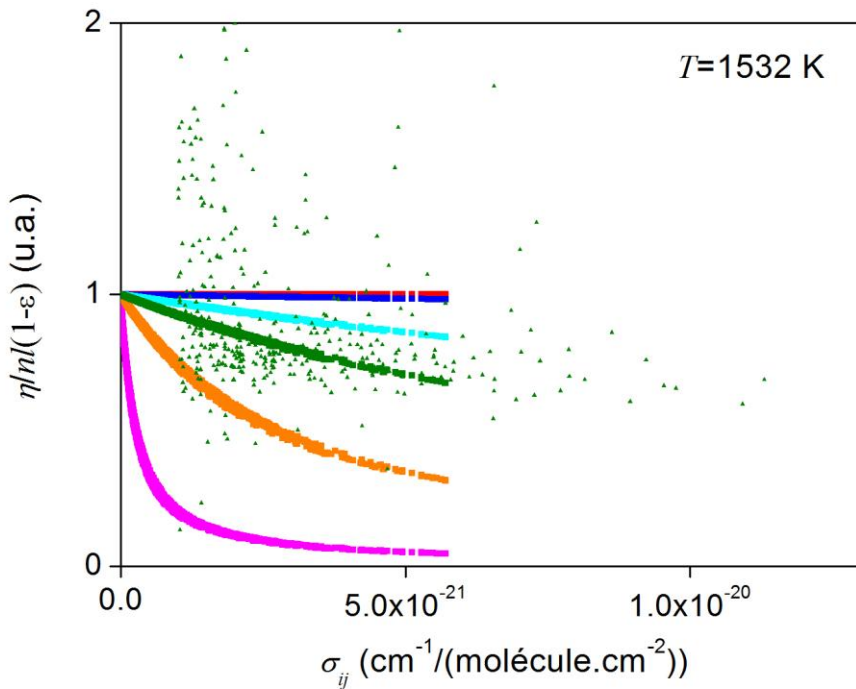


Figure 15 : Evolution du facteur η en fonction de la section σ_{ij} à 1532 K sur une gamme de densité n allant de 10^{14} à 10^{19} molécule.cm⁻³. (■) $n=2,48.10^{16}$ molécule.cm⁻³; (▲) $n_{exp}=2,48.10^{16}$ molécule.cm⁻³; se reporter à la légende de la **Figure 14** pour les autres symboles.

L'examen des **Figures 13** et **15** révèle l'impact de l'autoabsorption sur le facteur η . A 620 K, il n'est plus constant lorsque la densité devient supérieure à 10^{14} molécule.cm⁻³. On observe une décroissance de la courbe d'environ 4% à 10^{15} molécule.cm⁻³ ; 43% à 10^{16} molécule.cm⁻³ ; 87% à 10^{17} molécule.cm⁻³ et 98% à 10^{19} molécule.cm⁻³. Ce qui confirme bien que les raies à haute valeur de σ_{ij} sont les premières affectées par l'autoabsorption. On constate que dans le domaine de températures considérées (620 K-1715 K), la saturation des raies décroît à densité égale quand la température augmente. Ceci provient des sections efficaces qui diminuent quand la température T augmente (voir équation I.3-18).

Les symboles en forme de triangles verts correspondent aux valeurs extraites de nos spectres expérimentaux à une densité expérimentale n_{exp} obtenue par la procédure détaillée précédemment. On remarque une forte dispersion des points expérimentaux pour les petites valeurs de σ_{ij} . Ceci s'explique par une mauvaise détermination des aires sous les plus petites raies d'émission et sous les raies de la branche Q pour lesquelles les recouvrements sont nombreux. En effet, cette dernière est constituée d'innombrables raies très rapprochées les unes des autres conduisant à une mauvaise estimation sous Wspectra de la ligne de base dans cette région du spectre et par conséquent à une mauvaise détermination des aires. Les nuages de points ont été ajustés par une droite, les points ont ensuite été divisés par l'ordonnée à l'origine dans un souci de comparaison avec les courbes correspondants aux spectres simulés. Les points expérimentaux révèlent la présence d'un effet d'autoabsorption qui affecte significativement l'intensité des raies les plus intenses du spectre. Ces raies ne devront par conséquent pas être prises en compte dans la procédure de calibration des intensités des spectres.

Pour extraire la section efficace d'absorption des raies du spectre nous avons choisi de prendre le maximum de la distribution du facteur η_{exp} en fonction des sections $\sigma_{ij}(exp)$. La valeur la plus probable $\overline{\eta}_{exp}$ a été injectée dans l'équation I.7-13 modifiée ci-dessous :

$$\sigma_{ij}(exp) = \frac{\overline{I_{v_{ij}}^{gaz}}}{L_{v_{ij}}^0(T)\overline{\eta}_{exp}} \quad (I.7-15)$$

Les **Figures 16** à **18** et l'Annexe 3 présentent les sections efficaces d'absorption intégrées $\sigma_{ij}(exp)$ en fonction du nombre d'onde à différentes températures.

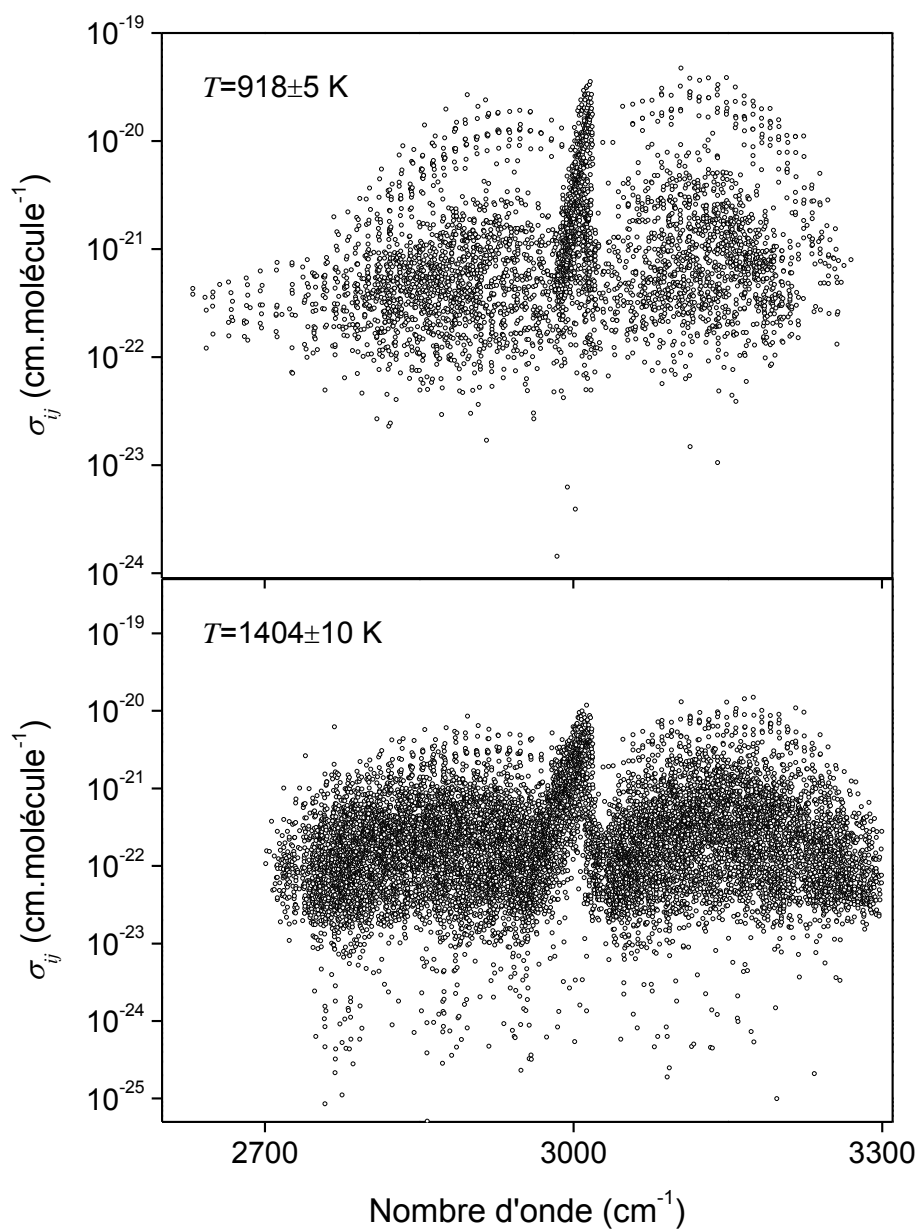


Figure 16 : Représentation des sections efficaces d'absorption intégrées $\sigma_{ij}(exp)$ en fonction du nombre d'onde à 918 et 1404 K.

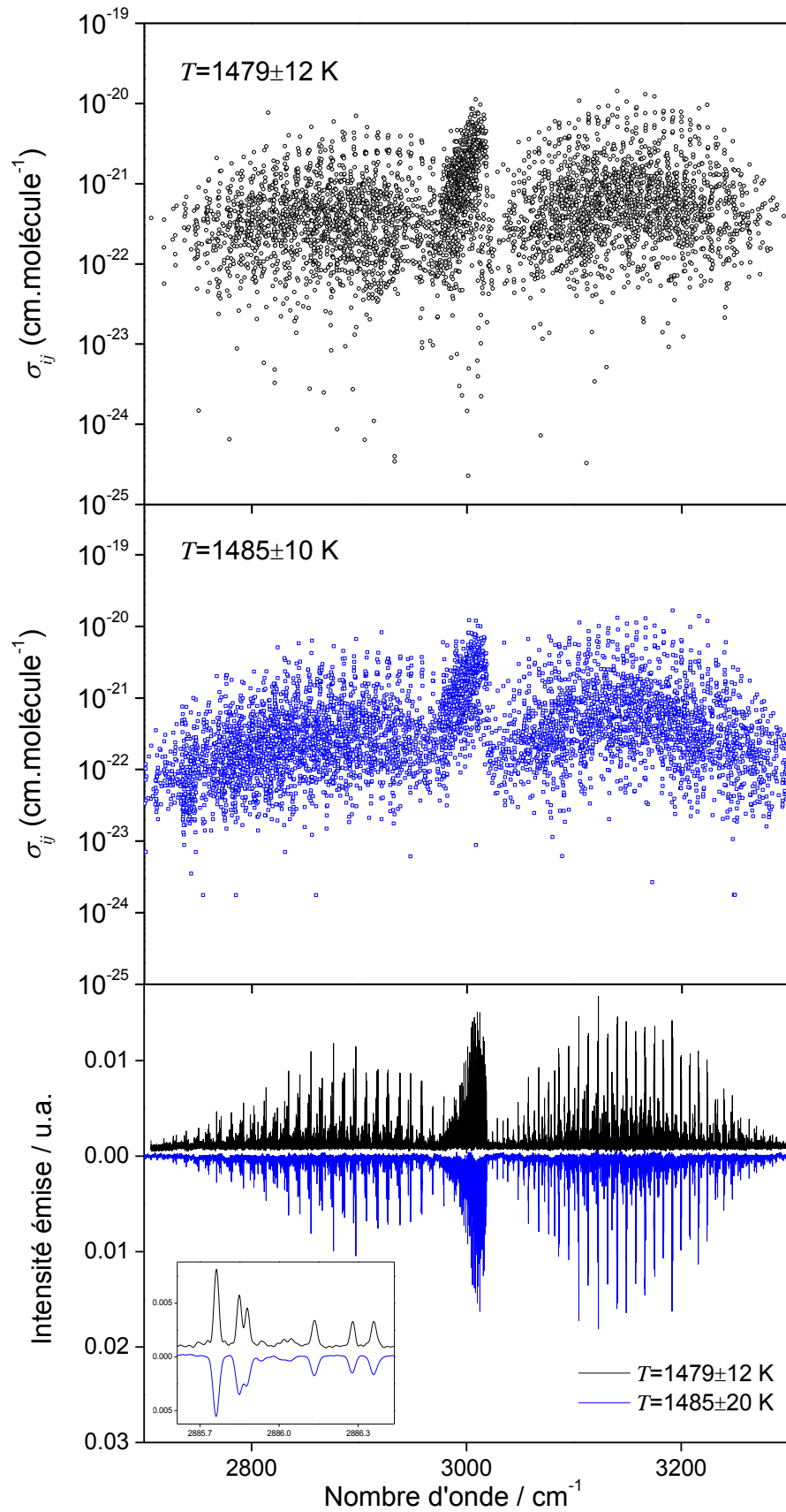


Figure 17 : Représentation des sections efficaces d'absorption intégrées $\sigma_{ij}(exp)$ et des spectres expérimentaux en fonction du nombre d'onde. Les triangles en noir (Δ) et les carrés en bleus (\square) symbolisent respectivement nos résultats à 1479 K et ceux de Thiévin et *al.* [51] à 1485 K.

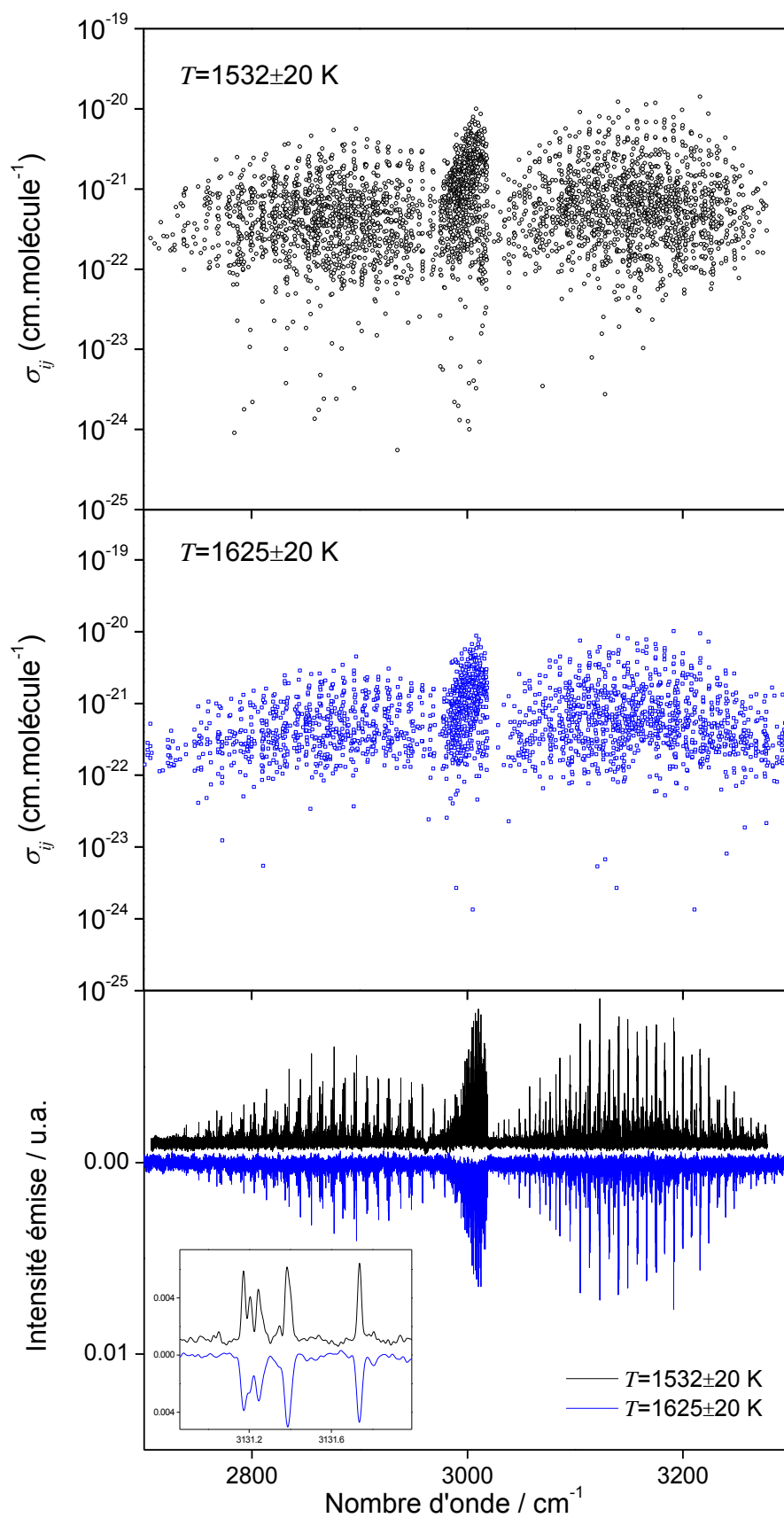


Figure 18 : Représentation des sections efficaces d'absorption intégrées $\sigma_{ij}(exp)$ et des spectres expérimentaux en fonction du nombre d'onde. Les triangles en noir (Δ) et les carrés en bleus (\square) symbolisent respectivement nos résultats à 1532 K et ceux de Thiévin et *al.* [51] à 1625 K.

L'examen des **Figures 16 à 18** montre que la décroissance globale des sections $\sigma_{ij}(exp)$ en fonction de la température est bien marquée. Cette tendance, observée également dans les travaux de Thiévin et *al.* [50,51], s'interprète par la répartition de l'énergie sur un nombre de niveaux de rotation-vibration croissant au fur et à mesure que la température augmente. Les valeurs $\sigma_{ij}(exp)$ mesurées sont typiquement comprises entre 10^{-24} et 10^{-19} cm.molécule⁻¹ pour des températures inférieures à 1404 K. Précédemment, Nassar et Bernath [40] ont mesuré des sections efficaces d'absorption intégrées autour de 3000 cm⁻¹ à l'aide d'un tube chauffé électriquement, équipé d'un thermocouple et couplé à un spectromètre par transformé de Fourier à haute résolution (Bruker IFS120HR). Leurs conditions expérimentales étaient les suivantes : $Q_r(CH_4)=1,5$ slm, $P_{ch}=21,73$ mbar, $Res.=0,02$ cm⁻¹ et $T=800, 1000$ et 1273 K. Ils ont publié des sections efficaces d'absorption comprises entre 10^{-23} et 10^{-19} cm.molécule⁻¹ et dans une gamme de température plus restreinte, comprise entre 800 et 1273 K. La présence de gaz froid à chaque extrémité de leur cellule chauffée est également mentionnée. Elle est responsable d'une altération de l'intensité des raies à basse valeur de J . La comparaison des résultats de Thiévin et *al.* avec nos résultats (voir **Figures 17 et 18**) révèlent que nous avons mesuré des valeurs $\sigma_{ij}(exp)$ plus petites, d'environ un facteur 10, ceci s'explique par une meilleure finesse spectrale et un meilleur rapport signal sur bruit lié à l'évolution du spectromètre utilisé de la version 120HR à la version 125HR (voir agrandissement en bas à gauche des **Figures 17 et 18**).

I.7.4. Méthode à deux températures

Nous avons adapté la méthode à deux températures, appliquée dans les travaux de Kassir et *al.* [54] aux spectres d'absorption du méthane, afin d'extraire de nos spectres en émission les énergies E_i et les quanta rotationnels J'' des transitions du méthane non répertoriées dans la base Hitran. La combinaison des équations I.3-17, I.3-18 et I.7-10 nous permet d'adapter cette méthode aux spectres d'émission. L'équation combinée s'écrit de la manière suivante :

$$\ln \left[\frac{\overline{I_{v_{ij}}^{gaz}} Q(T)}{L_{v_{ij}}^0(T)n} \right] = -\frac{E_i}{k_B} \frac{1}{T} + \left\{ \ln(\Omega S_e) + \frac{E_i \sigma_0 Q(T_0) l (1 - \varepsilon)}{T_0 k_B} \right\} \quad (I.7-16)$$

L'énergie E_i du niveau inférieur de la transition est donnée par la pente de la courbe $\ln(\theta)$ en fonction de $1/T$. Les intensités des transitions doivent être mesurées pour au moins deux températures, d'où le nom donné à la méthode (« 2T »). En injectant la valeur E_i estimée dans l'équation I.2-6, nous pouvons ensuite attribuer à la raie inconnue une valeur J'' .

Cette démarche à tout d'abord été testée sur des simulations de la bande froide ν_3 pour différentes densités. Les tests, synthétisés dans le **Tableau 14** et les **Figures 19** et **20**, ont été réalisés dans un premier temps en absence d'autoabsorption c'est-à-dire en fixant une valeur n faible (10^{14} molécule. cm^{-3}). On vérifie bien que les valeurs J''_{mod} extraites des spectres simulés correspondent bien aux valeurs J''_{hitran} des transitions recensées dans la base Hitran. Les écarts $\Delta J'' = J''_{\text{hitran}} - J''_{\text{mod}}$ restent majoritairement inférieures à 0,4.

Symbole	Nombre d'onde	$E_{i,\text{mod}}$	J''_{mod}	J''_{hitran}
	cm^{-1}	cm^{-1}		
■	2700,0897	4197,10	27,806	28
●	2752,5852	2876,30	22,934	23
▲	2802,9439	1988,40	19,986	20
▼	2876,4240	964,88	13,079	13
■	2932,0229	391,21	8,155	8
▲	2974,8354	119,16	4,295	4
◆	2993,7421	4799,10	29,767	30
▼	3140,2918	829,59	12,092	12
●	3201,2023	1989,40	18,991	19
▲	3299,3922	3919,10	26,853	27

Tableau 14 : Résultats tests obtenus par la méthode à deux températures avec une densité n fixée à 10^{14} molécule. cm^{-3} pour la bande froide ν_3 .

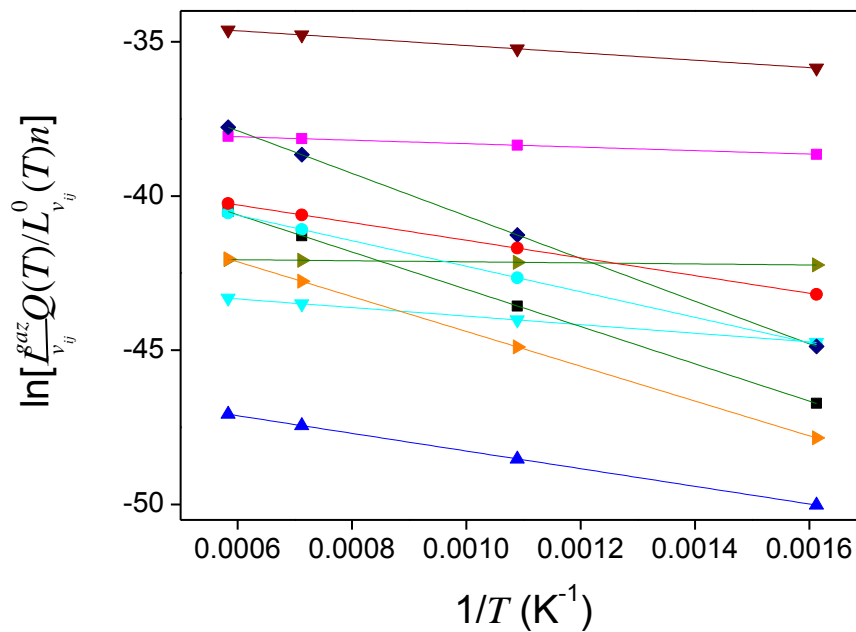


Figure 19 : Evolution de $\ln \left[\frac{I_{\nu_{ij}}^{\text{gax}} Q(T)}{L_{\nu_{ij}}^0(T)n} \right]$ en fonction de $1/T$ calculée à 10^{14} molécule. cm^{-3} et à différentes raies de la bande ν_3 .

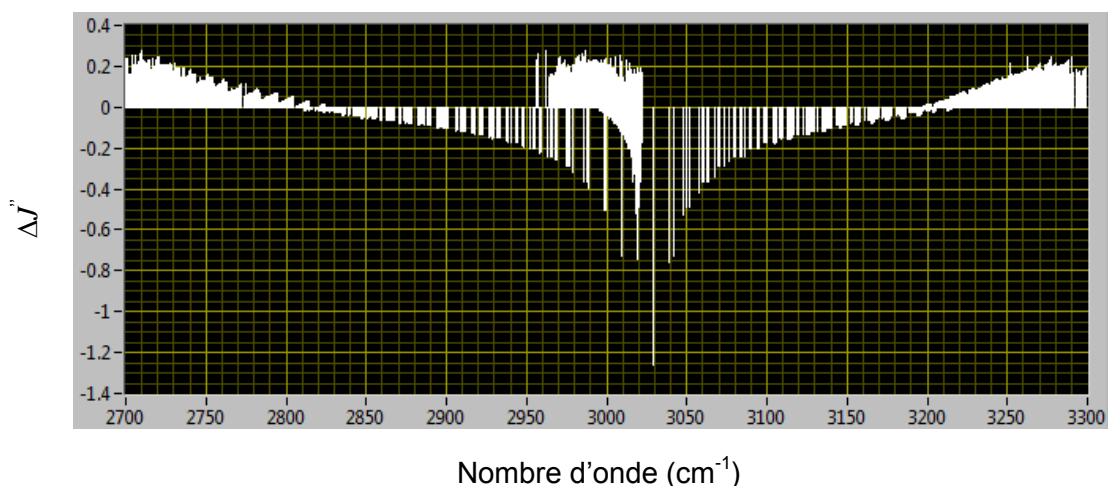


Figure 20 : Représentation des écarts $\Delta J''$ ($=J''_{\text{hitran}} - J''_{\text{mod}}$) en fonction du nombre d'onde à 10^{14} molécule.cm⁻¹ pour la bande ν_3 .

Nous avons ensuite étudié l'influence des effets d'autoabsorption sur cette méthode en utilisant les valeurs n_{exp} et T regroupées dans le **Tableau 13**. La **Figure 21** montre que l'autoabsorption induit des écarts relativement faibles sur les valeurs E_i et J''_{mod} . Nous remarquons que ces incertitudes sont plus élevées pour les raies à faible valeur J'' .

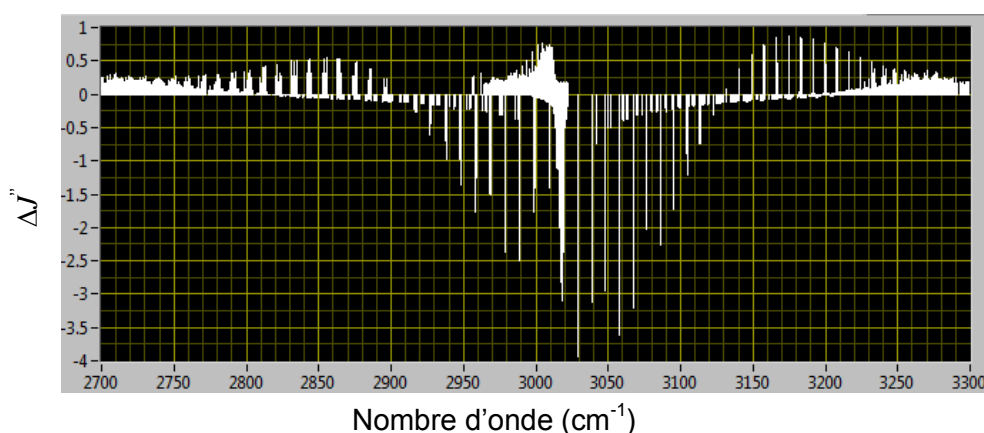


Figure 21 : Représentation des écarts $\Delta J''$ ($=J''_{\text{hitran}} - J''_{\text{mod}}$) en fonction du nombre d'onde pour la bande ν_3 . Le tableau à droite indique les densités et températures utilisées pour simuler les spectres d'émission.

Nous avons ensuite appliqué cette méthode en associant arbitrairement la plus forte densité à la plus basse température de sorte à amplifier les effets d'autoabsorption. Nous obtenons sans surprise des écarts beaucoup plus grands pour les valeurs J (voir **Figure 22**).

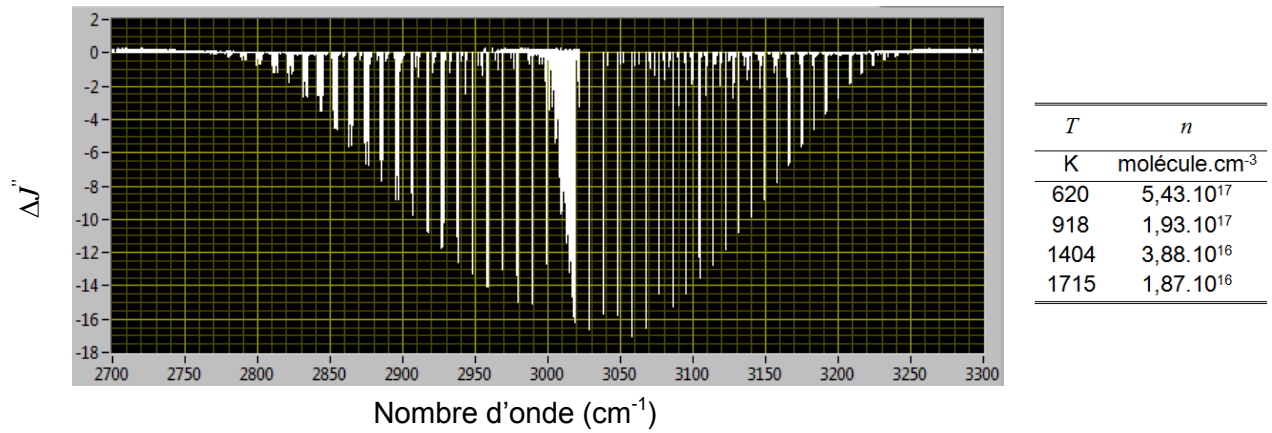


Figure 22 : Représentation des écarts $\Delta J''$ ($=J''_{hitran}-J''_{mod}$) en fonction du nombre d'onde pour la bande ν_3 . Le tableau à droite indique les valeurs des densités et des températures utilisées pour simuler les spectres d'émission.

Enfin, nous avons appliqué la méthode à la bande ν_3 correspondant aux spectres observés. La méthode conduit à des valeurs E_i négatives, ce qui confirme que les valeurs n_{exp} utilisées sont très probablement surestimées pour les hautes températures. Nous avons donc choisi de restreindre cette méthode aux spectres obtenus à 620 et 1404 K. A 620 K, nous avons pris la valeur n_{exp} estimée à $1,87 \cdot 10^{16}$ molécule.cm⁻³ que nous considérons comme la plus fiable. Nous avons ensuite ajusté la densité, notée n_{exp}' , correspondant au spectre à 1404 K en minimisant les écarts $J''_{hitran}-J''_{mod}$ relatifs à la bande ν_3 . Il apparaît que :

- Aucune raie a une énergie $E_{i,exp}$ négatives lorsque la densité n_{exp}' est inférieure à $4,99 \cdot 10^{15}$ molécule.cm⁻³. En revanche, la diminution progressive de la densité n_{exp}' induit une surestimation croissante des valeurs J''_{exp} .
- Si la densité n_{exp}' devient supérieure ou égale à $4,99 \cdot 10^{15}$ molécule.cm⁻³, on observe de plus en plus des valeurs $E_{i,exp}$ négatives. Par exemple, nous avons recensé une valeur $E_{i,exp}$ négative à $4,99 \cdot 10^{15}$ molécule.cm⁻³ et quatre valeurs négatives à $5,1 \cdot 10^{15}$ molécule.cm⁻³. L'augmentation de cette densité induit une sousestimation croissante des valeurs J''_{exp} .

Au final, le meilleur accord entre les valeurs J''_{exp} et J''_{hitran} a lieu quand la densité n_{exp}' est fixée à $4,99 \cdot 10^{15}$ molécule.cm⁻³ (voir **Figure 23**).

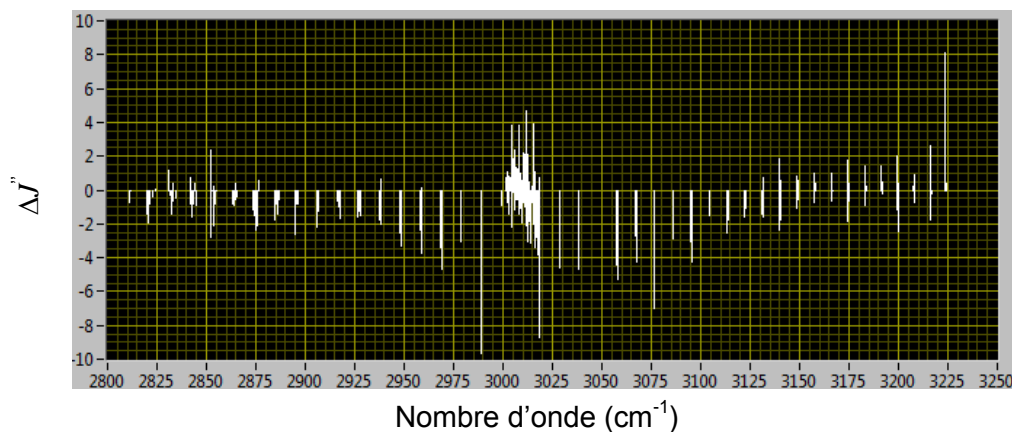


Figure 23 : Représentation des écarts $\Delta J''$ ($=J''_{\text{hitran}} - J''_{\text{mod}}$) en fonction du nombre d'onde pour la bande ν_3 .

Une fois cette densité fixée, la méthode à 2T a été appliquée à d'autres bandes connues dans la base Hitran. Comme le montre la **Figure 24**, les écarts $\Delta J''$ sont élevés (~ 20), par exemple pour la bandes chaudes $\nu_3 + \nu_4 \leftarrow \nu_4$ et $\nu_2 + \nu_3 \leftarrow \nu_2$. L'optimisation de la densité manquante ne peut être faite sur la seule bande froide ν_3 .

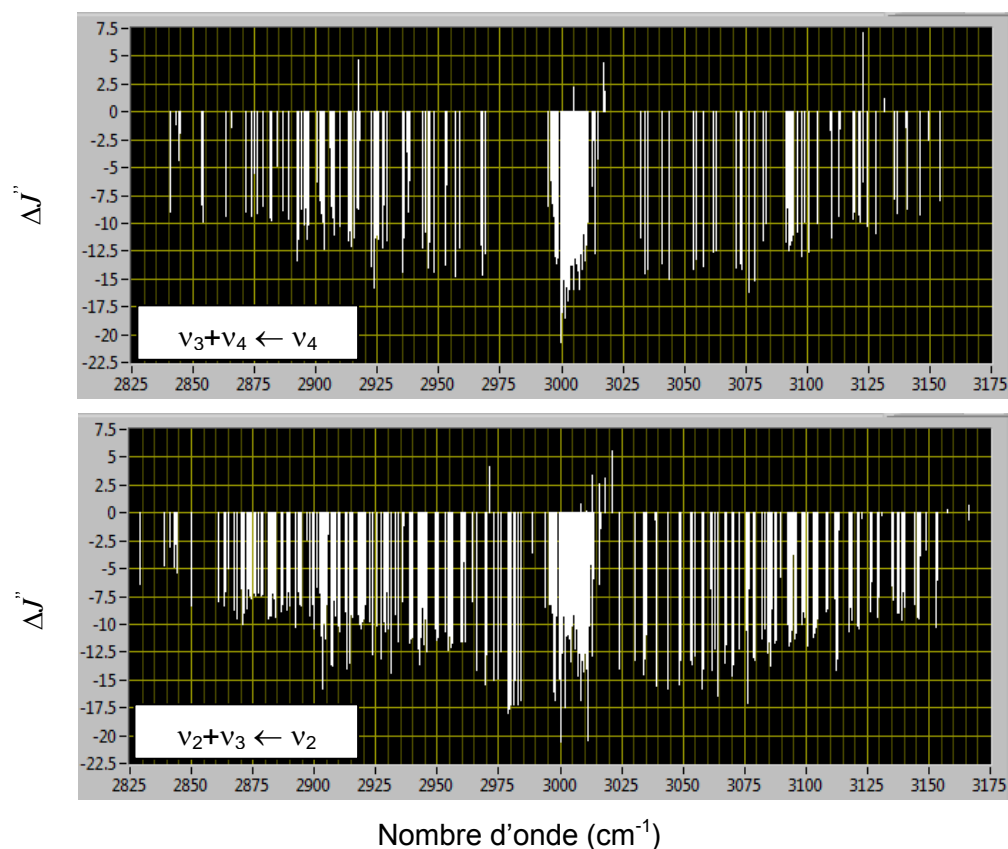


Figure 24 : Représentation des écarts $\Delta J''$ ($=J''_{\text{hitran}} - J''_{\text{mod}}$) en fonction du nombre d'onde pour les bandes chaudes $\nu_3 + \nu_4 \leftarrow \nu_4$ et $\nu_2 + \nu_3 \leftarrow \nu_2$.

Les valeurs J''_{mod} sont surestimées sur toute la gamme spectrale explorée. Etant donné que les intensités des raies de ces bandes sont nettement faibles que celles des raies de la bande ν_3 , nous supposons que la marge d'erreurs du calcul des aires sous Wspectra est d'autant plus élevée, ce qui conduit à des écarts $\Delta J''$ élevées.

II. L'acétylène

II.1. Structure de vibration-rotation

L'acétylène (ou éthyne) est le plus simple des alcynes. Cet hydrocarbure est une molécule de géométrie d'équilibre linéaire qui possède un centre d'inversion et appartient au groupe de symétrie ponctuel $D_{\infty h}$ (rotateur linéaire). La configuration électronique de l'état fondamental est écrite ci-après [18] :

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 \quad (\tilde{X}^1\Sigma_g^+) \tag{II.1-1}$$

Cinq modes normaux de vibration sont utilisés pour décrire la vibration de l'acétylène (voir **Figure 25**). Trois d'entre eux sont non dégénérés et notés ν_1 , ν_2 , ν_3 et deux modes sont doublement dégénérés et notés ν_4 et ν_5 .




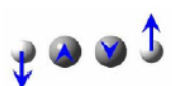

Modes fondamentaux H–C≡C–H	Dégénérescence	Symétrie	Energie (cm ⁻¹) ^[1]
ν_1 (élongation CH symétrique) 	1	Σ_g^+	3401,5
ν_2 (élongation CC) 	1	Σ_g^+	1981,7
ν_3 (élongation CH antisymétrique) 	1	Σ_u^+	3312,3
ν_4 (déformation <i>trans</i>) 	2	Π_g	609,0
ν_5 (déformation <i>cis</i>) 	2	Π_u	729,2

Figure 25 : Energie et symétrie des modes normaux de vibration de l'acétylène [57].

Les modes non dégénérés sont associés à des mouvements d'élongation le long de l'axe moléculaire tandis que les deux autres correspondent aux mouvements de pliages de la molécule. Comme le montre la **Figure 25**, les fréquences des modes normaux peuvent être approximativement reliées par les relations suivantes [55] :

$$\nu_1 \approx \nu_3 \approx 5\nu_4 \approx 5\nu_5 \quad (\text{II.1-2})$$

$$\nu_2 \approx 3\nu_4 \approx 3\nu_5 \quad (\text{II.1-3})$$

Ces rapports particuliers entre les fréquences ont des conséquences importantes sur le regroupement des niveaux de vibration-rotation [56]. En effet, les niveaux d'énergie de l'acétylène s'organisent en polyades comme dans le cas du méthane.

Pour caractériser ces polyades, Kellman et *al.* [58-60] ont développé une procédure d'identification des polyades sur la base des rapports entre les fréquences des modes normaux de vibration. Chaque polyade P_k contient les niveaux vibrationnels tels que :

$$k = 5\nu_1 + 3\nu_2 + 5\nu_3 + \nu_4 + \nu_5 \quad (\text{II.1-4})$$

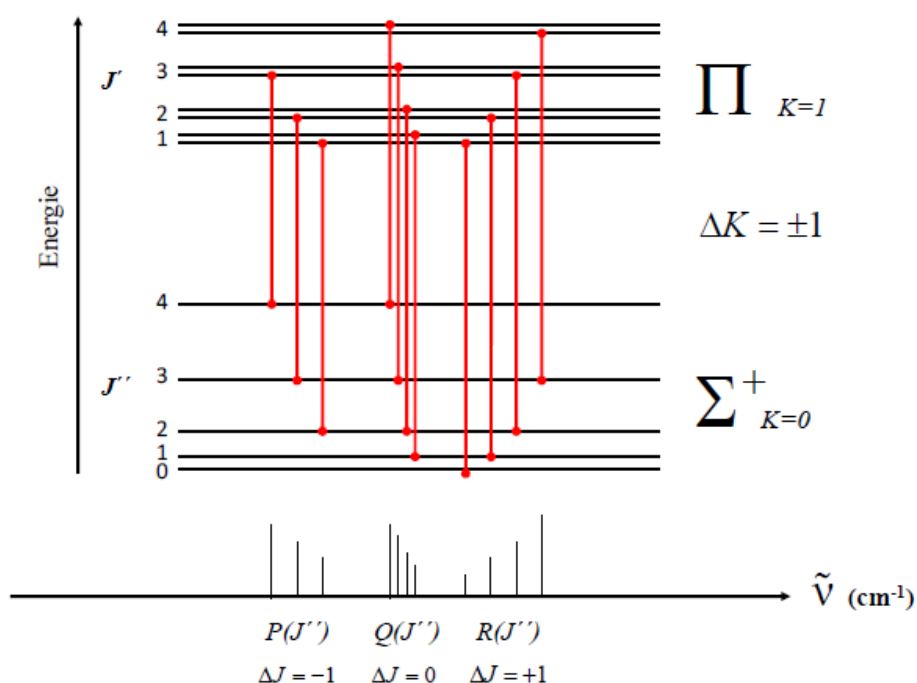


Figure 26 : Représentation des raies de rotation-vibration pour une transition $\Pi-\Sigma^+$ de l'acétylène [61]. K est un quantum rotationnel associé au moment angulaire de l'axe ayant un moment d'inertie différent des autres.

Nous nous sommes intéressés à la bande intense ν_5 située autour de 700 cm^{-1} , qui correspond au mode de déformation angulaire doublement dégénéré de symétrie Π_u . Ce mouvement entraîne une variation du moment dipolaire perpendiculaire⁷ à l'axe d'ordre infini. Sa bande de rotation-vibration comporte trois branches P, Q et R caractéristiques des vibrations perpendiculaires (voir **Figure 26** ci-avant). Des notions sur la spectroscopie moléculaire de l'acétylène sont détaillées dans le manuscrit de thèse d'Amyay [56].

II.2. Enregistrement des spectres expérimentaux

Avant d'être injecté dans le barreau, le gaz délivré par la bouteille d'acétylène a été passé dans un piège maintenu à -40°C pour l'épurer des vapeurs d'acétone (l'acétylène est dissous dans de l'acétone par les fabricants afin d'être transvasé sans risque d'explosion). Etant donné que le CO n'est pas observable dans la région à $13,7\text{ }\mu\text{m}$, nous avons d'abord enregistré simultanément les émissions de la bande ν_3 à $3\text{ }\mu\text{m}$ de l'acétylène et les émissions de la bande 1-0 du CO afin d'en extraire la température rotationnelle du gaz chaud. Nous ensuite enregistré le spectre à $13,7\text{ }\mu\text{m}$ en nous plaçant dans des conditions de chauffage et de débits équivalentes. A l'exception du choix de la résolution instrumentale, les réglages optiques de l'interféromètre sont identiques à ceux utilisés pour les expériences du méthane (voir paragraphe I.4). Une séparatrice KBr, un détecteur MCT et un filtre optique passe-bande centré autour de $13\text{ }\mu\text{m}$ ont été associés pour enregistrer les émissions de la bande ν_5 . Le **Tableau 15** consigne les conditions expérimentales de cette étude. Nous avons choisi une résolution instrumentale de $0,008\text{ cm}^{-1}$, supérieure à la résolution Doppler estimée à environ $0,0035\text{ cm}^{-1}$ pour une température de 1270 K , car nous sommes limités en temps d'acquisition. Les produits formés lors de la pyrolyse de l'acétylène bouchent progressivement les pores du graphite qui finit par se rompre.

Comme dans le cas de l'étude du méthane, la température a été déterminée par la mesure des intensités du spectre d'émission du CO. La température mesurée à l'aide du « tracé de Boltzmann » est estimée à $1268\pm 7\text{ K}$ (voir **Figure 27**).

⁷ Si la composante μ_z du moment dipolaire permanent de la molécule varie lors de la vibration, alors la transition appartient à une bande parallèle caractérisée par $\Delta K=0$. Si c'est la composante μ_x ou μ_y qui intervient, la transition appartient à une bande perpendiculaire caractérisée par $\Delta K=\pm 1$ [56].

Paramètre	Unité	C ₂ H ₂ +CO	C ₂ H ₂
Région spectrale	μm	3	13,7
<i>I</i>	A	80	80
<i>Puis.</i>	W	13,1	12,7
<i>T</i> ±Δ <i>T</i>	K	1268±7	-
<i>P_{ch}</i>	Pa	0,054	0,047
<i>φ_{iris}</i>	mm	2	3,15
Δ <i>v_D</i>	cm ⁻¹	0,01 [*]	0,0035 ^{**}
<i>Res.</i>	cm ⁻¹	0,01	0,008
Nb. de balayages		200	1000
<i>Q_v</i> (C ₂ H ₂)	slm	2,9	2,9
<i>Q_v</i> (CO)	slm	0,1	-

Tableau 15 : Conditions expérimentales pour extraire la température à partir d'un spectre d'émission de la bande 1-0 du CO et pour enregistrer la bande ν_5 à 13,7 μm de l'acétylène. ^{*}Δ*v_D* calculé pour la bande 1-0 du CO (*M*=28,01 g.mol⁻¹ et ν_{ij} =2000 cm⁻¹). ^{**}Δ*v_D* calculé dans le cas de la bande ν_5 du C₂H₂ (*M*=26,038 g.mol⁻¹ et ν_{ij} =730 cm⁻¹, centre de la bande).

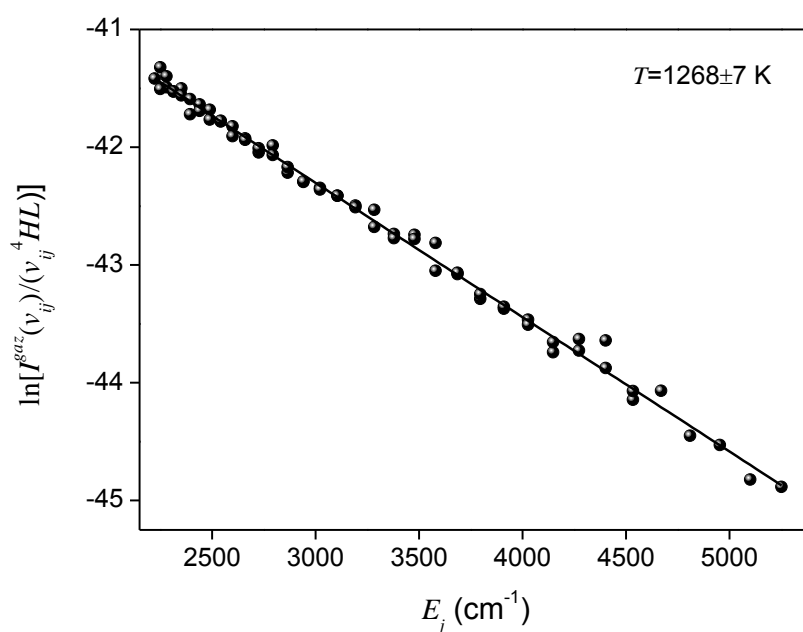


Figure 27 : Représentation du tracé de Boltzmann dans le cas de l'étude de l'acétylène.

La **Figure 28** présente le spectre expérimental d'émission du C₂H₂ à 1268 K entre 500-900 cm⁻¹. Il est superposé au continuum d'émission du graphite. Comme dans le cas de l'étude du méthane, nous avons corrigé ce spectre par la fonction de transmission instrumentale (voir **Figure 29**).

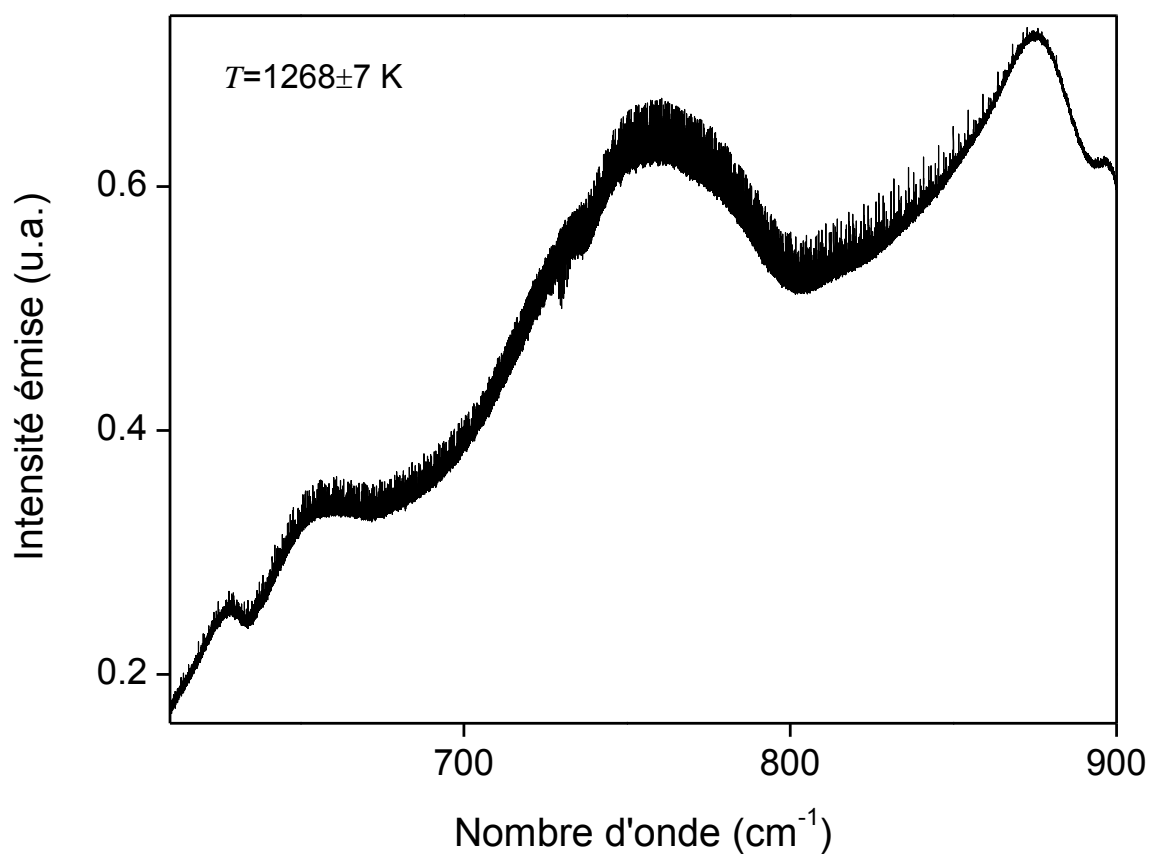


Figure 28 : Spectre d'émission non traité de l'acétylène obtenu à 1268 K et autour de 13,7 μm .

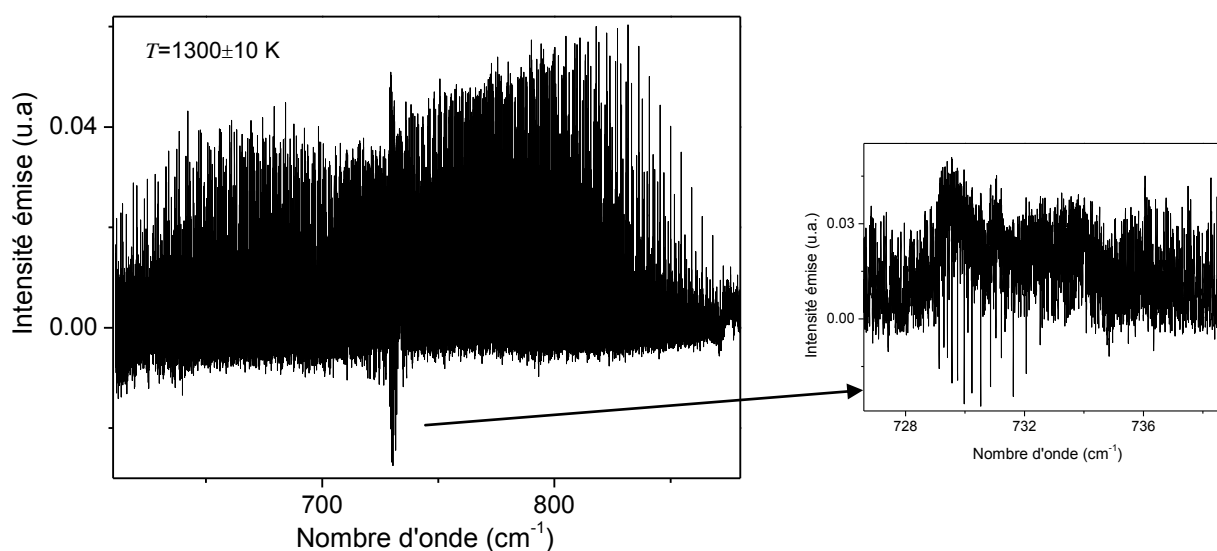


Figure 29 : A gauche, spectre d'émission de la bande de l'acétylène à 13,7 microns corrigé de la fonction de transmission instrumentale. A droite, agrandissement de la branche Q affectée par la réabsorption du gaz froid.

Ce spectre est affecté par une très forte saturation des raies par autoabsorption. De plus, à la sortie du barreau de graphite, la présence de molécules plus froides est responsable d'une importante réabsorption d'une partie de l'émission issue du gaz chaud. Cette réabsorption affecte plus précisément la branche Q auxquelles sont associées des sections efficaces d'absorption très grandes [2,7,62], d'autant plus grandes que la température du gaz en sortie de barreau, qui reste difficile à évaluer précisément, est basse. Les branches R et P sont beaucoup moins intenses, si bien qu'elles restent peu affectées par la présence du gaz froid. On constate sur les **Figures 28 et 29** l'absence a priori surprenante de la branche Q. Une observation plus détaillée révèle la présence de raies en absorption. Nous avons vérifié qu'il s'agit bien de transitions de la branche Q de la bande froide ν_5 .

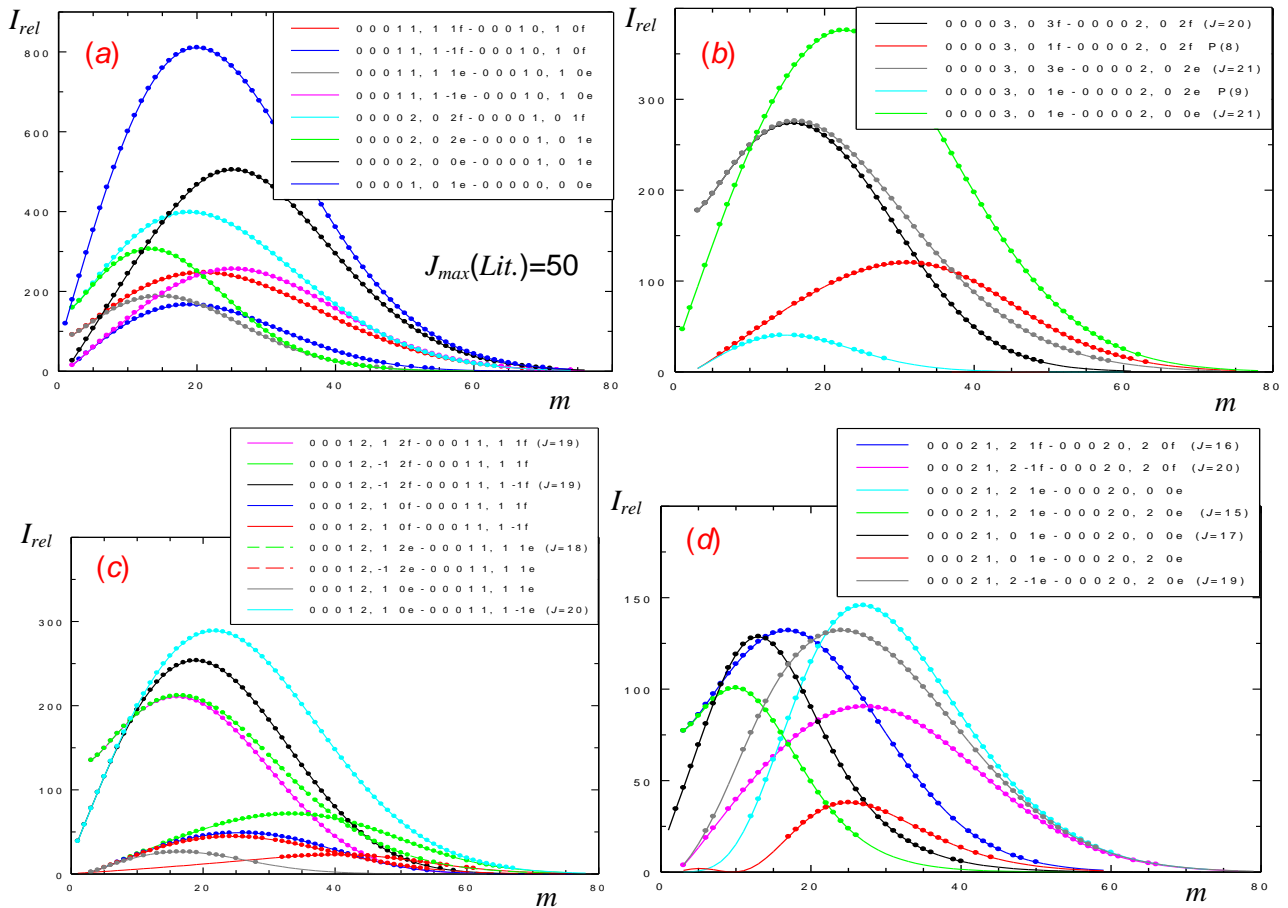


Figure 30 : Simulation par le modèle global développé à l'ULB et l'UCL, de l'intensité relative des branches R de l'acétylène dans la région à $13,7 \mu\text{m}$. Le nombre m correspond à $J''+1$. Les branches R calculées sont représentées par des lignes continues tandis que les raies observées sont désignées par des points. Afin de rendre les figures plus lisibles, l'intensité des raies de l'acétylène para a été multipliée par un facteur trois. (a) : bande froide et premières bandes chaudes dont l'état inférieur est tel que $\nu_4 + \nu_5 \leq 1$, (b) : bandes chaudes pour lesquelles l'état inférieur est $2\nu_5$, (c) : bandes chaudes pour lesquelles l'état inférieur est $\nu_4 + \nu_5$, (d) : bandes chaudes pour lesquelles l'état inférieur est $2\nu_4$.

Un modèle global hamiltonien effectif a été développé par des collaborateurs de l'Université libre de Bruxelles (ULB) et de l'Université Catholique de Louvain la Neuve (UCL) [63,64]. Ce modèle a été développé à partir de l'ajustement des 18415 raies de rotation-vibration observées jusqu'à 8900 cm^{-1} . Il a été utilisé pour l'analyse du spectre d'émission haute température à $3\text{ }\mu\text{m}$ obtenu à Rennes en utilisant la même technique expérimentale [65]. L'enregistrement de notre spectre à $13,7\text{ }\mu\text{m}$ permet l'émergence de nouvelles données spectroscopiques. En effet, l'analyse par Amyay [publication en préparation] des bandes précédemment observées dans la littérature [66,67] a révélé la présence de 33 nouvelles bandes chaudes et donne désormais accès à des valeurs J'' très élevés allant jusqu'à 73 (voir **Figure 30** ci-avant) [68].

III. Bilan sur la spectroscopie d'émission du méthane et de l'acétylène à haute température

Dans ce chapitre nous avons parcouru la spectroscopie d'émission du méthane et de l'acétylène à haute température. L'utilisation de la source HES couplée à un spectromètre de type Bruker IFS125HR, nous a permis d'enregistrer d'une part une série de spectres dans la région de la bande ν_3 du méthane et d'autre part un spectre dans la région de la bande ν_5 de l'acétylène, à la résolution Doppler pour le méthane, et une résolution moins élevée pour l'acétylène.

Notre modèle de transfert radiatif a révélé une augmentation de la densité expérimentale absolue des échantillons de méthane, typiquement entre $1,87 \cdot 10^{16}$ et $5,47 \cdot 10^{17}\text{ molécule.cm}^{-3}$, sur une gamme de température croissante allant de 620 à 1715 K. Ce comportement en contradiction avec la loi des gaz parfaits à pression constante pourrait provenir d'une faible autoabsorption de nos spectres au-delà de 918 K. De plus, une imprécision sur la détermination des aires des raies expérimentales peu intenses (cas des bandes chaudes) et très proches (cas de la branche Q) à partir du logiciel Wspectra conduit peut-être également à une surestimation de cette densité..L'utilisation de la nouvelle version du spectromètre à Rennes nous a cependant permis d'augmenter le rapport signal sur bruit de nos spectres et par conséquent d'extraire des valeurs plus petites que celles recensées dans les travaux de Nassar et Bernath [40] et de Thiévin et *al* [50,51]. Nos valeurs de sections efficaces d'absorption intégrées vont être introduites dans le modèle STDS de manière à recueillir une analyse spectrale du méthane plus approfondie. Les résultats de la méthode à deux températures ont montré un bon accord entre les quantas J expérimentaux et Hitran 2008 relatifs à la bande ν_3 pour des valeurs de densité et de température suivantes : $1,87 \cdot 10^{16}\text{ molécule.cm}^{-3}$ à 620 K et $4,99 \cdot 10^{15}\text{ molécule.cm}^{-3}$ à 1404 K. Cette méthode présente néanmoins ses limites dans le cas des bandes chaudes. Ceci s'explique par une

incertitude sur la mesure des intensités intégrées par Wspectra. Il nous faut donc nous appuyer sur une méthode mieux adaptée à nos besoins pour pointer les différentes composantes d'une raie expérimentale en fixant la largeur des raies à la largeur Doppler.

L'analyse du spectre de l'acétylène à 1300 K via notre modèle montre une saturation importante des raies résultant du phénomène d'autoabsorption, à laquelle s'ajoute une absorption par un gaz résiduel plus froid. Ce dernier est uniquement observable sur les raies très intenses de la branche Q. Des molécules refroidies absorbent donc les photons émis à la sortie de la source HES. L'attribution de l'intégralité des raies d'émission de la bande ν_5 , réalisée grâce à un modèle global développé par nos collaborateurs de l'ULB et de l'UCL, a révélé la présence de 33 nouvelles bandes chaudes et donne désormais accès à des valeurs de J très élevées allant jusqu'à 73. Nos résultats sur l'acétylène, caractérisé par une opacité importante dans l'infrarouge (voir introduction), serviront à contraindre certains paramètres clés des modèles qui décrivent la structure thermique des étoiles évoluées et qui permettent d'estimer par exemple les quantités de masse éjectées par seconde dans le milieu interstellaire. En effet, la **Figure 31** représente des simulations effectuées par Bertrand Plez sur le flux radiatif de l'étoile carbonée T Lyr en fonction de la longueur d'onde pour les quatre cas. Le premier cas en noir correspond au spectre observé par le spectromètre ISO SWS06 (Short Wave Spectrograph). Les autres cas (bleu, rouge et rose) correspondent aux spectres modélisés avec des rapports C/O variables. L'examen de cette figure montre que l'absorption du flux provoqué par l'acétylène, même si elle peut paraître modeste dans la région centrée à 13,7 μm , influe de manière significative sur la structure thermique de T Lyr. Dès l'apparition de l'acétylène dans l'ECS en dessous de 3100 K, la température de l'atmosphère varie, traduisant ainsi l'effet de serre important que provoque cette molécule.

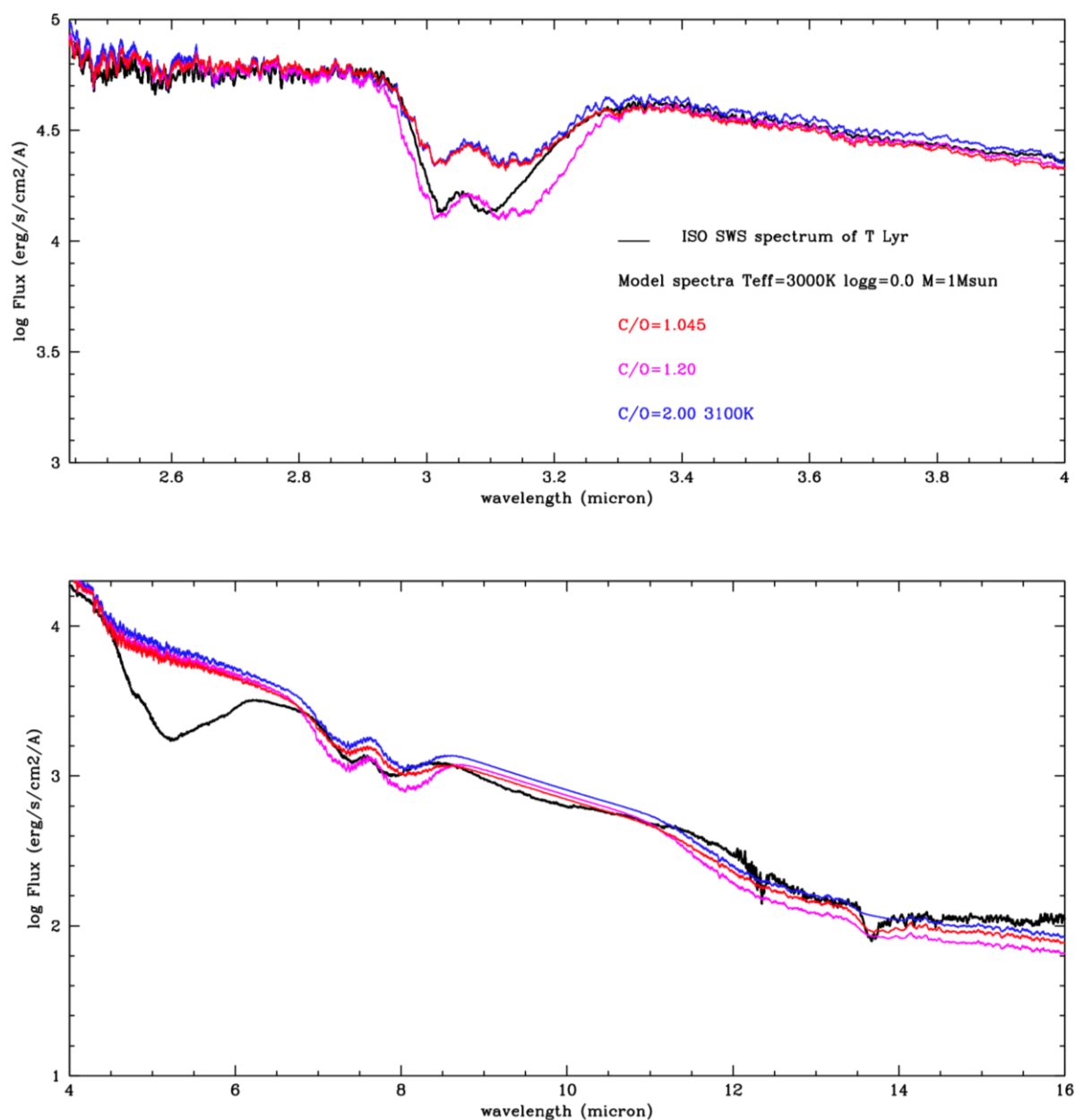


Figure 31 : Spectres infrarouges de la géante rouge carbonée T Lyr. En noir, spectre observé par ISO SWS06 avec une resolution de 1000. En couleur : spectres simulés par Bertrand Plez avec des rapports C/O variables. L'acétylène est à l'origine des structures en absorption. La large bande à 5 μ m en noire caractérise l'empreinte spectrale de la molécule C₃ [69]. Ce paramètre n'a pas été pris en compte dans les simulations.

IV. Bibliographie

1. N. Jacquinet-Husson, N. A. Scott et al. JQSRT. 95, 425-467 (2005).
2. L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe et al. JQSRT. 110, 533-572 (2009).
3. R. S. Freedman, M. S. Marley et K. Lodders. Astro. J. Suppl. Series. 174, 504-513 (2008).
4. D. Scutaru, L. Rosenmann et J. Taine. JQSRT. 52, 765-781 (1994).
5. A. Soufiani et J. Taine. Int. J. Heat. Mass. Transfer. 40, 987-991 (1997).
6. S. A. Tashkun et V. I. Perevalov. JQSRT. 112, 1403 (2011).
7. L. S. Rothman, I. E. Gordon, R. J. Barber et al. JQSRT. 111, 2139-2150 (2010).
8. B. R. Oppenheimer et al. Science. 270, 1478 (1995).
9. D. Charbonneau et al. in *Protostars and Planets V*, eds. Reipurth, Jewitt, Keil. 701 (2006).
10. R. J. Barber et al. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*. 368, 1087 (2006).
11. <http://www.exomol.com>
12. W. Aoki, T. Tsuji et K. Ohanaka. Astron. Astrophys. 350, 945-954 (1999).
13. M. Matsuura, P. R. Wood et al. Mon. Not. R. Astron. Soc. 371, 415-420 (2006).
14. P. F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press (2005).
15. W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*, Springer-Verlag (1982).
16. F. A. Cotton. *Chemical application of group theory*, Wiley Interscience (1989).
17. J. T. Hougen. *MPT International Reviews of Science, Physical Chemistry*, ed. D. A. Ramsay, Butterworth, London, 1976. 3, 75 (1976).
18. G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, III- Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey (1966).
19. R. Poilblanc et F. Crasnier. *Spectroscopie infrarouge et Raman*, EDP SCIENCES (2006).

20. Ch. Wenger, J. P. Champion et V. Boudon. JQSRT. 109, 2697-2706 (2008).
21. V. Boudon, M. Rey et M. Loete. JQSRT. 98, 394-404 (2006).
22. V. Boudon. *Spectroscopie du méthane. Applications, astrophysiques, atmosphériques et industrielles*, projet présenté par le réseau de SpecMo du CNRS.
23. G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, II- Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey (1966).
24. S. Albert, S. Bauerecker et V. Boudon et *al.* J. Chem. Phys. 356, 131-146 (2009).
25. M. T. Lemmon, P. H. Smith et R. D. Lorenz. Icarus. 160, 375-385 (2008).
26. M. R. Swain, G. Vasisht et G. Tinetti. Nature. 452, 329-331 (2008).
27. D. Papousek et M. R. Alliar. *Molecular vibrational-rotational spectra*, Elsevier (1982).
28. L. R. Brown, D. C. Benner, J. P. Champion et *al.* JQSRT. 82, 219-238 (2003).
29. P. R. Bunker. *Molecular symmetry and spectroscopy*, Academic Press (1979).
30. G. Tarrago, M. Dang-Nhu et G. Poussigue. J. Mol. Spectr. 57, 246 (1975).
31. J. T. Hougen, J. Chem. Phys. 39, 358 (1963).
32. Thèse d'Anica Lekic. *Etude de la conversion de spin nucléaire du en matrices d'argon et de krypton* (2011).
33. H. A. Jahn. Proc. R. Soc. A. 168, 469-495 (1938).
34. W. H. J. Childs et H. A. Jahn. Proc. R. Soc. 169, 451 (1939).
35. E. Teller. Hand- and Jahrbuch d. J. Chem. Phys. 9, 43 (1934).
36. Hollas, J. M. *Spectroscopie*, éd. S. Sup. Paris : Dunod (2003).
37. A. Goldman, M. Dang-Nhu et J. P. Bouanich. JQSRT. 41, 17 (1989).
38. R. R. Gamache, S. Kennedy et *al.* J. Molecular Structure. 517-518, 407-425 (2000).
39. <http://icb.u-bourgogne.fr/OMR/SMA/SHTDS>
40. R. Nassar et P. Bernath. JQSRT. 82, 279-292 (2003).

41. M. Carleer. *Remote sensing of Clouds and Atmosphere* édité par J. E. Russell, K. Schafer et O. Lado-Bardowski. SPIE, Washington. 5, 337-342 (2001).
42. S. Rodat, S. Abanades et G. Flamant. *Energy & Fuels*. 23, 2666-2674 (2009).
43. S. W. Benson et G. R. Haugen. *J. Chem. Phys.* 6, 1735-1745 (1967).
44. Thèse A. Moudens, *Formation de complexes moléculaires hydratés appliquée aux sciences planétaires* (2010).
45. A. Moudens, R. Georges, A. Benidar et al. *JQSRT*. 112, 540-549 (2011).
46. N. K. Joshi et V. K. Rohatgi. *Int. J. Energy Res.* 7, 155-161 (1983).
47. P. Combis et M. Louis-Jacquet. *Phys. Rev. A*. 29, 1606-1608 (1984).
48. C. J. Petty. *Vibrational Spectrosc.* 2, 263-268 (1991).
49. U. P. Agarwal et N. Kawai. *Appl. Spectrosc.* 59, 385-388 (2005).
50. Thèse J. Thiévin, *Spectroscopie d'émission et d'absorption infrarouge en écoulements de gaz raréfiés. Applications aux gaz à très haute température* (2007).
51. J. Thiévin, R. Georges, S. Carles et al. *JQSRT*. 109, 2027-2036 (2008).
52. M. Y. Kim. *Int. J. Heat Mass Transfer*. 51, 5144-5153 (2008).
53. N. D. Milosevic, G. S. Vukovic et al. *Int. J. Thermophysics*. 20, 1129-1136 (1999).
54. S. Kassi, B. Gao et al. *PCCP*. 10, 4410-4419 (2008).
55. V. I. Perevalov, E. I. Lobodenko et al. In: *Proceedings of the XIIth symposium and school on high-resolution molecular spectroscopy*, St. Petersburg: SPIE 3090. 143-149 (1997).
56. Thèse B. Amyay, *Etude détaillée et modélisation globale du spectre de vibration-rotation de ¹²C₂H₂* (2012).
57. M. Herman. *The acetylene ground state saga*. *Molecular Physics*. 105, 2217-2241 (2007).
58. M. E. Kellman, G. Chen. *J. Chem. Phys.* 93, 6630-8672 (1990).
59. M. E. Kellman, G. Chen. *J. Chem. Phys.* 95, 8671-8672 (1991).
60. M. Abbouti Tamsamani. *J. Chem. Phys.* 102, 6731-6784 (1995).

- 61. M. Herman. Communication privée (2010).
- 62. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74862&Type=IR-SPEC&Index=1#IR-SPEC>
- 63. B. Amyay, A. Fayt et M. Herman. J. Chem. Phys. 135 (2011).
- 64. B. Amyay, M. Herman, A. Fayt, A. Campargue et S. Kassi. J. Mol. Spectrosc. 267, 80-91 (2011).
- 65. B. Amyay, S. Robert, M. Herman, A. Fayt, B. Raghavendra et al. J. Chem. Phys. 131, 114301 (2009).
- 66. D. Jacquemart, J.-Y. Mandin, V. Dana, C. Claveau, J. Vander Auwera, M. Herman, L. S. Rothman, L. Régalia-Jarlot, A. Barbe. JQSRT. 82, 363-382 (2003).
- 67. Y. Kabbadj, M. Herman, G. Di Lonardo, L. Fusina et J. W. C. Johns. J. Mol. Spectrosc. 150, 535-565 (1991).
- 68. A. GARDEZ, B. AMYAY, R. GEORGES, B. PLEZ, L. BIENNIER, A. FAYT et M. HERMAN. *High temperature spectroscopy of ethyne and stellar spectra modeling* (Poster). Solvay Workshop "Femto, Astro, Spectro, Ethyne (FASE)", Bruxelles (2012).
- 69. R. Gautschy-Loidl, S. Höfner, G. U. G. Jorgensen, J. Hron. A&A. 422, 289 (2004).

Conclusion et perspectives

Les études réalisées pendant ma thèse sont dédiées à la détermination de données physico-chimiques haute température en phase gazeuse aidant à comprendre et modéliser le bilan radiatif des géantes rouges carbonées ainsi que les processus chimiques impliquant des hydrocarbures observés dans leur ECS. Pour y aboutir, j'ai été amené à caractériser les performances de la source HES existante et du réacteur en écoulement utilisés pour mesurer, d'une part, des constantes de vitesse globales de ces processus et, d'autre part, des spectres d'émission infrarouge du méthane et de l'acétylène abondamment détectés dans les ECS.

I. Modélisation

Des calculs analytiques et numériques de dynamique des fluides et de transfert thermique ont été effectués pour caractériser les phénomènes physiques à l'œuvre au sein des écoulements gazeux haute température produits par le réacteur chimique. Ces calculs ont permis d'évaluer l'expansion des couches limites hydrodynamique et thermique qui se développent à partir des parois du réacteur, et à estimer l'importance des phénomènes de transport de matière par diffusion dans l'écoulement.

L'approche analytique a révélé que le régime hydrodynamique de l'écoulement de l'argon est plus vite établi que celui de l'azote alors que le régime thermique de l'écoulement de ces gaz sont établis en même temps. Logiquement, la vitesse du gaz dans le réacteur augmente avec le débit volumique standard du gaz et avec la température. La longueur d'établissement hydrodynamique qui est uniquement fonction du nombre de Reynolds augmente ainsi avec la vitesse et la pression et diminue avec la viscosité dynamique. Le nombre de Prandtl, qui correspond au rapport entre les longueurs d'établissement hydrodynamique et thermique, est très proche de l'unité sous nos conditions. On peut ainsi considérer que les couches limites hydrodynamiques et thermiques se recouvrent.

La modélisation sur la diffusion radiale des radicaux CN dans le réacteur indique qu'elle est d'autant moins marquée que la taille du faisceau du laser de photolyse est grand (8 mm). De plus, les effets de la diffusion augmentent avec la température et diminuent avec la pression. Le terme de diffusion modélisé se trouve être comparable à la valeur expérimentale qui correspond à l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire des courbes $k'_{1st}=f([A])$. Ce terme n'influe pas sur la constante k_{2nd} car celle-ci est extraite de la pente de la régression linéaire.

Les résultats numériques sous FLUENT ont montré que le régime de l'écoulement de l'argon à 15,8 slm et sur deux hautes températures initiales (1800 et 2000 K) ne s'établit pas dans le réacteur contrairement aux résultats analytiques. Ceci pourrait s'expliquer par la géométrie simplifiée et l'approximation des calculs (valeurs moyennes et non valeurs locales) utilisées par notre modèle. En présence d'une grille les mesures de cinétique chimique ne sont plus perturbées par les forts gradients générés par les couches limites et des cellules hydrodynamiques. L'utilisation d'une grille permet de freiner drastiquement l'écoulement qui retrouve en grande partie sa température initiale.

L'ensemble de ces résultats montre que la zone de mesure se situe dans la zone non établie. Elle est par conséquent non perturbée par les couches limites et caractérisée par des conditions (température et densité particulaire principalement) relativement uniformes.

II. Réactivité de gaz circumstellaires à haute température

Le travail expérimental de cinétique chimique de réactions entre un radical CN et une série de gaz circumstellaires (C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 , 1,3- C_4H_6 , 1- C_4H_6 et NH_3) à haute température réalisé au moyen du nouveau dispositif du laboratoire couplé à la technique PLP-LIF a permis d'établir des expressions de constante de vitesse globale de réaction en fonction de la température. Les résultats ont montré un remarquable accord avec ceux figurant dans la littérature sur une gamme de température allant de 300 à 750 K. Ces réactions ont été explorées sur une gamme de température qui s'étend jusqu'à 1200 K avec une densité totale comprise entre 10^{16} et 10^{17} molécule. cm^{-3} . L'étude de réactivité a révélé que ces réactions sont rapides à haute température avec des constantes globales de réaction de l'ordre de 10^{-10} cm^3 molécule $^{-1}s^{-1}$ et que leur réactivité varie en fonction de la température. L'évolution de la constante globale de réaction du radical CN en présence du C_3H_8 adopte un comportement de type Arrhenius au-delà de 300 K. A l'inverse, les autres réactions ont montré une dépendance négative en température, c'est-à-dire un comportement de type non-Arrhenius. Compte tenu de la rapidité des constantes de vitesse mesurées, ces réactions pourraient avoir un rôle important à jouer dans la formation de grosses molécules azotées, linéaires ou cycliques ; précurseurs possibles des grains de poussières expulsés lors de la détente de l'ECS des géantes rouges riches en carbone. A l'exception du 1- C_4H_6 , l'état de l'art de ces réactions nous indique que les hydrocarbures saturés et l'ammoniac en présence du radical CN se dégradent majoritairement par substitution directe d'un hydrogène alors que les hydrocarbures insaturés se décomposent majoritairement par addition du radical CN sur la double liaison de l'hydrocarbure conduisant à la formation de cyanopolynes. Nos données de laboratoire fortement réclamées par les modélisateurs de chimie circumstellaire vont enrichir les bases de données de cinétiques (NIST, KIDA [1], UMIST,...).

Ce nouveau dispositif ouvre le chemin aux études en cinétique chimique de réactions clés neutre-neutre à haute température qui contrôlent la chimie des ECS des étoiles évoluées carbonées. En particulier, il s'agira d'étudier la réaction du radical CN avec l'acétylène, espèce dominante dans ces environnements et celles faisant intervenir des cycles aromatiques. La réaction du radical CN avec le benzène C_6H_6 , récemment ré-explorée sur un intervalle de température allant de 105 à 295 K à l'aide de la technique d'expansion de la tuyère de Laval pulsée combinée avec la technique LIF, et rapide à basse température, peut-être considérée comme une route possible vers l'insertion d'un atome d'azote sur le cycle aromatique [2].

Mes recherches ont cependant mis en lumière certaines limitations de la configuration actuelle du dispositif utilisé, en particulier en termes de température d'écoulement. Il faut donc trouver un matériau poreux très efficace qui supporte le chauffage à haute température, et si possible, dans un environnement oxygéné afin d'étendre ce type d'études à d'autres espèces. Plusieurs pistes sont actuellement explorées ; le carbure de silicium (conductivité thermique estimée à $1,34 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$ à 1450 °C [3]) semble être le matériau le mieux adapté. La phase suivante de ce projet porte sur la conception de la seconde génération de réacteur qui permettra de travailler à plus haute pression. Son schéma simplifié est représentée sur la **Figure 1**.

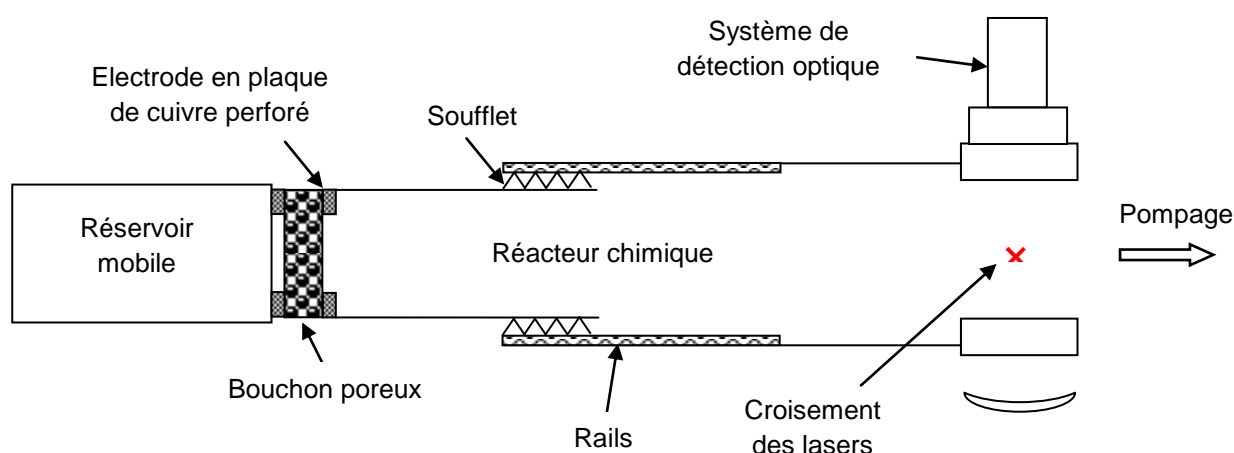


Figure 1 : Vue schématique de la seconde génération de réacteur chimique haute température.

Il faudra jouer sur la porosité et l'épaisseur du bouchon pour que les pertes de charges restent légèrement inférieure à 50% et garantissent ainsi un régime d'écoulement subsonique. Le design s'appuiera sur des calculs de modélisation numérique CFD des écoulements gazeux haute température afin d'affiner et de valider le design de la seconde génération de réacteur. Cette tâche sera effectuée avec nos collaborateurs indiens. Il est aussi prévu de coupler le dispositif expérimental utilisé avec un spectromètre de masse à temps de vol afin d'accéder à la nature des produits de réaction.

Cette technique offre l'avantage de différencier les molécules HCN et CNH qui ont un potentiel d'ionisation différent. Il est également envisagé des collaborations pour caractériser par une palette de méthodes *ex-situ* (microscopie électronique en transmission, micro-spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, diffraction aux rayons X, résonance magnétique nucléaire,...) les résidus solides susceptibles d'être générés par le réacteur chimique haute température sous des conditions bien spécifiques.

III. Spectroscopie d'émission infrarouge d'hydrocarbures à haute température

La combinaison de la source HES avec un interféromètre à transformée de Fourier à haute résolution a permis d'enregistrer des spectres d'émission du méthane et de l'acétylène entre 620 et 1715 K dans les régions à 3 μm et 13,7 μm respectivement. Les spectres expérimentaux du méthane ont été enregistrés à la résolution Doppler et avec un meilleur rapport signal sur bruit par rapport à une étude précédente, ce qui a permis la mesure d'intensités de transitions plus faibles. Un modèle de transfert radiatif a été développé au cours de notre étude pour évaluer l'influence de l'autoabsorption sur l'intensité des raies d'émission à partir desquelles sont extraites les sections efficaces d'absorption intégrées. La simulation des spectres par notre modèle a révélé que les raies les plus intenses sont effectivement saturées. Cette saturation est d'autant plus marquée que la température est basse. Par contre nous n'avons pas détecté de réabsorption des photons émis par une éventuelle couche de gaz plus froid qui se trouverait à la sortie de la source HES. Comme dans les travaux de thèse de Moudens, cette « anomalie » des intensités relatives du spectre a été mise à profit pour extraire la densité de l'échantillon du méthane sondé. A l'exception du spectre à 620 K, les valeurs de densité générées par notre modèle semblent être surestimées. Il est en effet peu probable que la densité du méthane croisse quand la température augmente, car le débit injecté reste le même pour toutes les expériences. Notre modèle montre qu'à densité identique, l'autoabsorption diminue avec la température. Il se pourrait par conséquent que pour des températures supérieures à 620 K les intensités ne soient pas suffisamment altérées pour conduire à un résultat fiable. Nous avons utilisé une méthode, dite « à deux températures », pour attribuer des énergies et des quanta rotationnels J du plus bas niveau d'une transition donnée. C'est la première fois que cette méthode est adaptée à des spectres d'émission. Avant de l'appliquer à nos données, nous avons pris soin de vérifier qu'elle était compatible avec les niveaux de saturation des spectres. En outre, pour palier l'imprécision des densités d'échantillon extraites à haute température, les transitions connues de la bande froide ν_3 ont été utilisées pour ajuster la densité de l'échantillon à 1404 K. Les valeurs J produites par cette méthode ont été comparées aux valeurs recensées dans la base Hitran pour les niveaux d'énergies rotationnels de

l'état vibrationnels $\nu_2+\nu_4$. Des écarts existent mais les résultats sont encourageants. Nous supposons que ces écarts peuvent provenir de l'estimation de l'aire sous les raies expérimentales qui se trouve compliquée par l'existence d'une multitude de faibles transitions (bandes chaudes) qui apportent leur contribution aux raies mesurées. Nous prévoyons d'utiliser à l'avenir un logiciel de mesure de l'aire des raies capable d'ajuster un profil de raie de largeur imposée à la valeur de l'élargissement Doppler. Il est également nécessaire de mieux évaluer la densité du gaz émetteur.

Le spectre de l'acétylène obtenu à 1300 K est affecté par un effet de saturation des raies par autoabsorption ainsi que par une forte réabsorption. Cette dernière, observable sur les raies très intenses de la branche Q doit son origine aux molécules refroidies qui absorbe les photons émis à la sortie du barreau de graphite. L'attribution des raies d'émission de la bande ν_5 , réalisée grâce au modèle d'hamiltonien effectif développé nos collaborateurs de l'ULB et de l'UCL, a révélé la présence de 33 nouvelles bandes chaudes et donne désormais accès à des valeurs J très élevées allant jusqu'à 73. Ces travaux serviront à compléter les bases de données spectroscopiques à haute température et à améliorer les modèles d'atmosphère des étoiles évoluées carbonées.

La source HES va être prochainement couplée au spectromètre IRTF à très haute résolution de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL pour enregistrer des spectres d'émission dans l'infrarouge lointain. L'objectif est d'accéder aux transitions rotationnelles au sein d'états vibrationnels très excités. Cette étude sera dans un premier temps appliquée au méthane pour produire des données qui seront utilisées pour simuler les opacités des Jupiters chauds.

Par ailleurs, la source HES va être utilisée pour générer une détente supersonique dans une chambre basse pression. L'écoulement sera sondé par la technique ultra sensible CRDS dans l'infrarouge moyen, autour de $1,5\ \mu\text{m}$. L'objectif est de simuler en laboratoire les conditions régnant dans les ECS entre le voisinage de la photosphère et la zone de formation des poussières. La source HES sera alimentée par un mélange d'acétylène et d'hydrogène. La recombinaison des produits de l'acétylène par pyrolyse sera suivie le long de l'axe de la détente. Un des objectifs est de détecter l'apparition d'HAP. La détente supersonique permettra d'abaisser la température rotationnelle des gaz à quelques dizaine de kelvins, simplifiant la structure des spectres et donc facilitant la détection de nouvelles espèces moléculaires ou radicalaires.

IV. Bibliographie

1. Kinetic Database for Astrochemistry : <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/>
2. A. J. Trevitt, F. Goulay et *al.* J. Phys. Chem. A. 114, 1749-1755 (2009).
3. ERG Materials and Aerospace Corporation : <http://www.ergaerospace.com/index.html>

Annexe

I. Estimation de la densité n_{exp} absolue du méthane à différente température

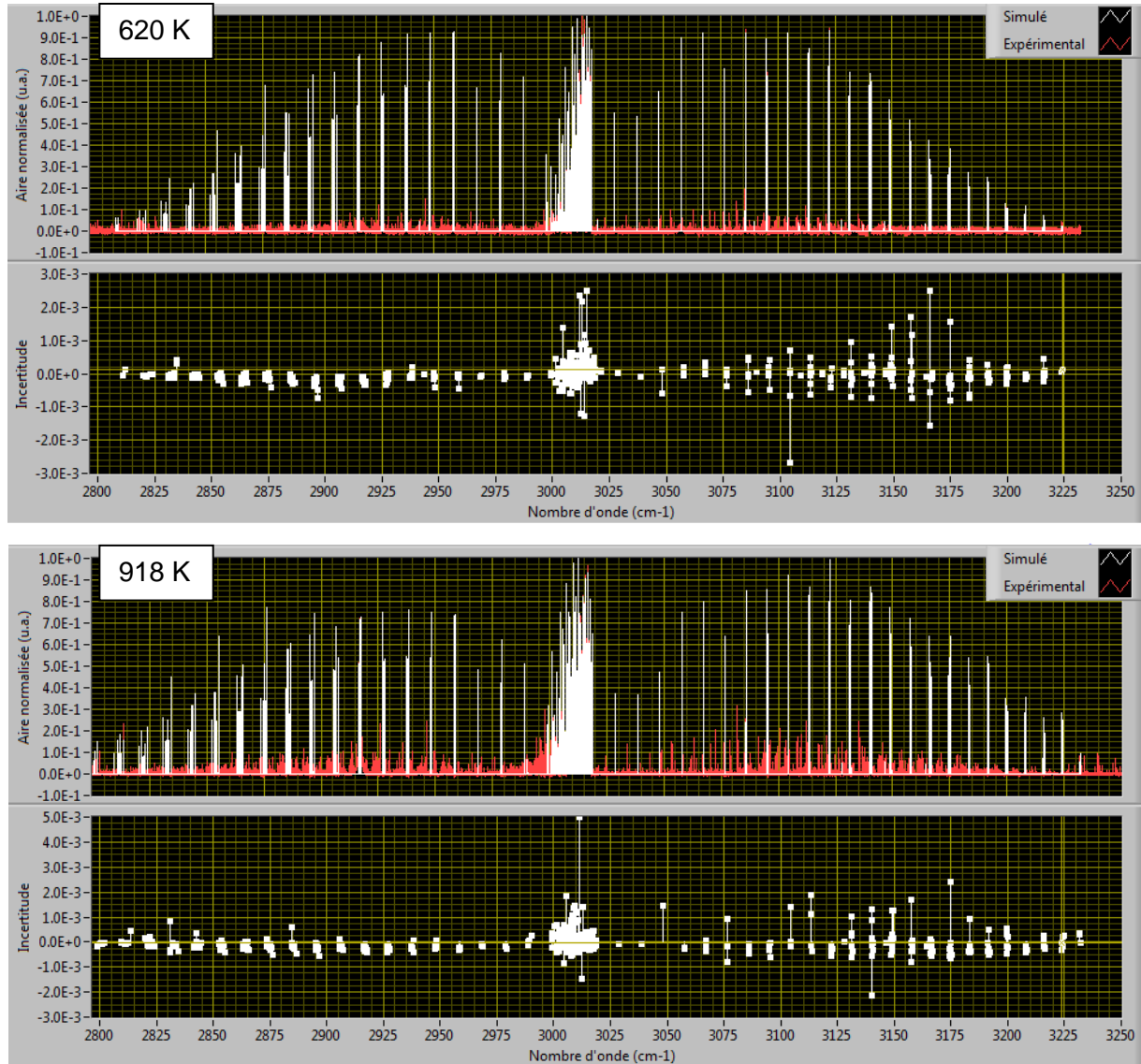


Figure 1 : Coïncidence des aires mesurées et simulées normalisées sous les raies triées de la bande ν_3 en fonction du nombre d'onde à 620 et 918 K. L'incertitude en bas des coïncidences correspond à l'écart entre les valeurs des aires mesurées et celles des aires simulées normalisées.

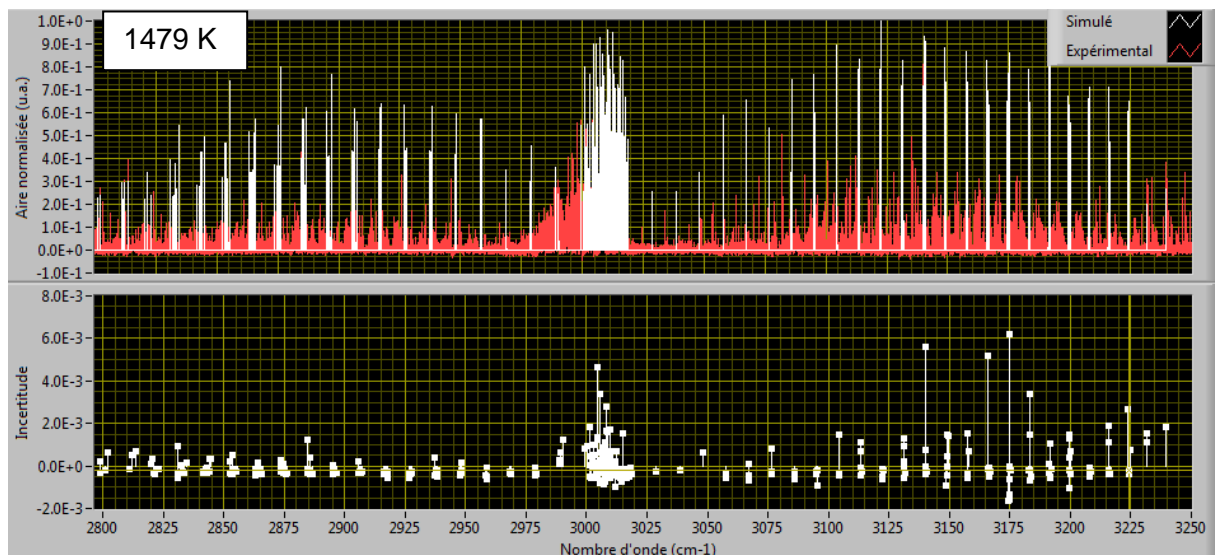


Figure 2 : Coïncidence des aires mesurées et simulées normalisées sous les raies triées de la bande ν_3 en fonction du nombre d'onde à 1479 K. L'incertitude en bas des coïncidences correspond à l'écart entre les valeurs des aires mesurées et celles des aires simulées normalisées.

II. Estimation des effets d'autoabsorption sur les spectres expérimentaux du méthane à l'aide du facteur η

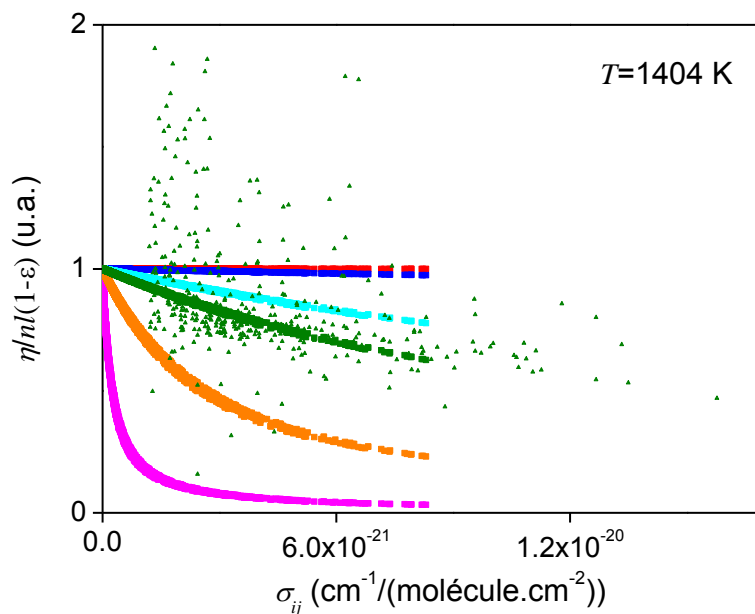


Figure 3 : Evolution du facteur η en fonction de la section σ_{ij} à 1404 K sur une gamme de densité n allant de 10^{14} à 10^{19} molécule. cm^{-3} . (■) $n=10^{14}$ molécule. cm^{-3} ; (■) $n=10^{16}$ molécule. cm^{-3} ; (■) $n=10^{17}$ molécule. cm^{-3} ; (■) $n=1,93.10^{17}$ molécule. cm^{-3} ; (▲) $n_{\text{exp}}=1,93.10^{17}$ molécule. cm^{-3} ; (■) $n=10^{18}$ molécule. cm^{-3} ; (■) $n=10^{19}$ molécule. cm^{-3} .

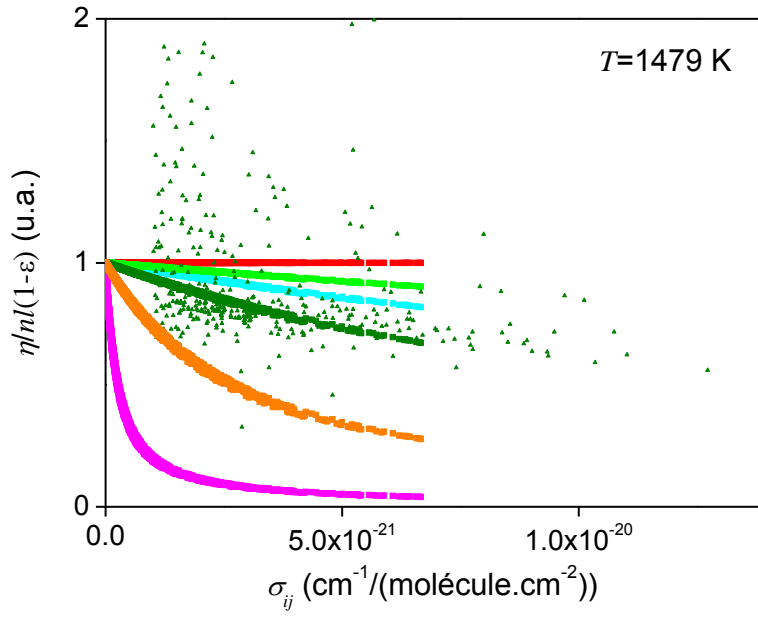


Figure 4 : Evolution du facteur η en fonction de la section σ_{ij} à 1479 K sur une gamme de densité n allant de 10^{14} à 10^{19} molécule.cm $^{-3}$. (■) $n=10^{14}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=5.10^{16}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=10^{17}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=2,11.10^{17}$ molécule.cm $^{-3}$; (▲) $n_{exp}=2,11.10^{17}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=10^{18}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=10^{19}$ molécule.cm $^{-3}$.

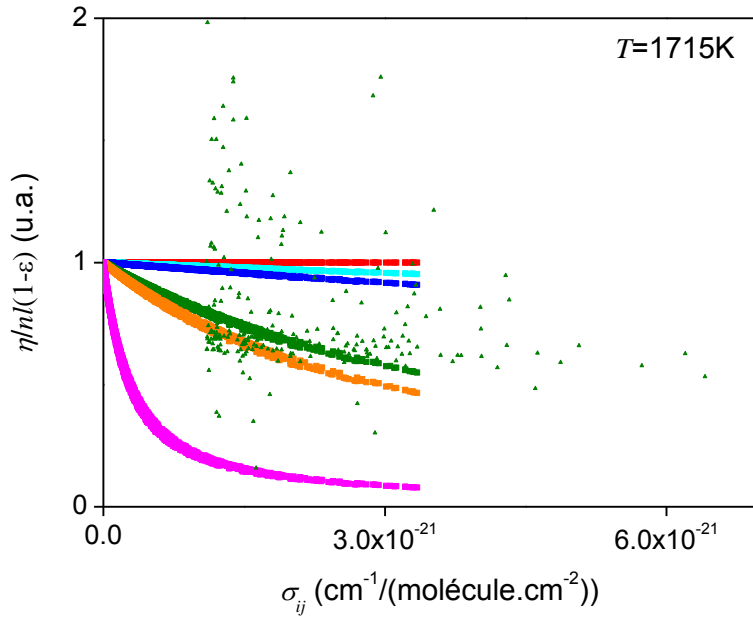


Figure 5 : Evolution du facteur η en fonction de la section σ_{ij} à 1715 K sur une gamme de densité n allant de 10^{14} à 10^{19} molécule.cm $^{-3}$. (■) $n=10^{14}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=5.10^{16}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=10^{17}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=5,43.10^{17}$ molécule.cm $^{-3}$; (▲) $n_{exp}=5,43.10^{17}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=5.10^{18}$ molécule.cm $^{-3}$; (■) $n=10^{19}$ molécule.cm $^{-3}$.

III. Evolution des sections efficaces d'absorption intégrées en fonction du nombre d'onde à différente température

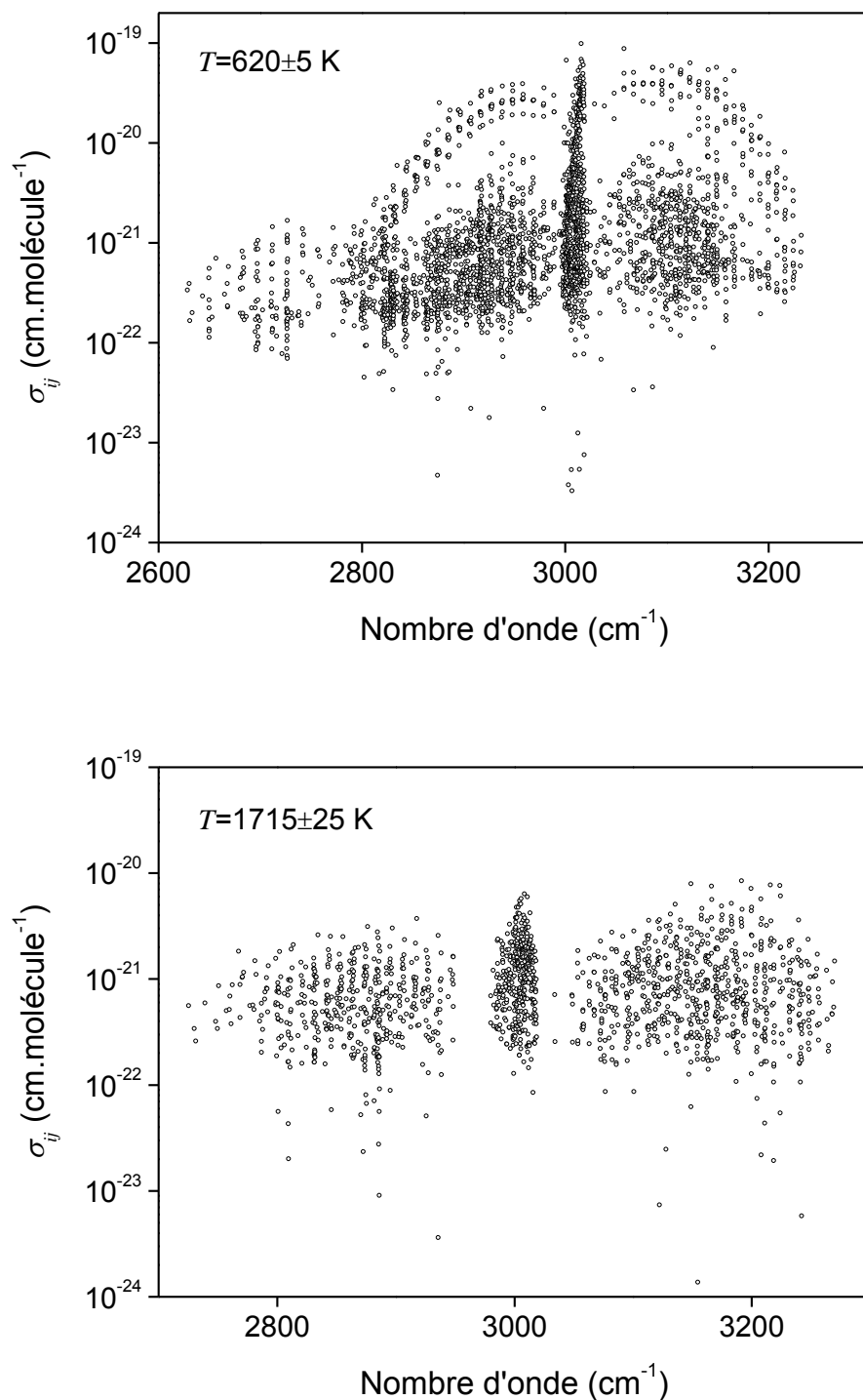


Figure 6 : Représentation des sections efficaces d'absorption intégrées $\sigma_{ij}(\text{exp})$ en fonction du nombre d'onde à 620 et 1715 K.

Résumé

Ce travail est consacré à l'exploration expérimentale de la cinétique et de la spectroscopie haute température de gaz astrophysiques. Il s'appuie sur un nouveau prototype de réacteur couplé à une source haute température basée sur un barreau de graphite dont la porosité offre une surface d'échange très grande et permet de chauffer un écoulement gazeux jusqu'à environ 1800 K. La technique de Photolyse Laser Pulsé - Fluorescence Induite par Laser (PLP-LIF) a été adaptée pour mesurer la cinétique de réactions neutre-radical clés à haute température et d'intérêt pour la chimie des enveloppes circumstellaires des géantes rouges enrichies en carbone, caractérisées par des températures de surface comprises entre 1000 et 4000 K. La première partie de ce manuscrit s'attache à la conception et à la caractérisation du nouveau prototype expérimental, menées notamment à l'aide de simulations de dynamique des fluides. Puis, il présente les résultats de cinétiques des réactions du radical CN avec le propane (C_3H_8), propène (C_3H_6), propadiène (C_3H_4), 1,3-butadiène (1,3- C_4H_6), 1-butyne (1- C_4H_6) et l'ammoniac (NH_3) sur une gamme de température allant de 300 à 1200 K. La dépendance en température des constantes globales de réaction a été ajustée sous une forme de type Arrhénius modifiée $k=AT^n\exp(-E/T)$. La majorité de ces réactions sont rapides à haute température avec des constantes globales de réaction de l'ordre de $10^{-10} \text{ cm}^3\text{molécule}^{-1}\text{s}^{-1}$. La troisième partie de ce manuscrit s'intéresse à la spectroscopie d'émission du méthane et de l'acétylène à haute température dont l'opacité dans l'infrarouge est nécessaire pour modéliser la structure thermique de l'atmosphère des étoiles évoluées carbonées. L'émission infrarouge produite à 3 μm pour le méthane et à 13,7 μm pour l'acétylène est analysée par un spectromètre à transformée de Fourier (Bruker IFS125HR), à la résolution Doppler et à des températures comprises entre 1000 et 1750 K. Un modèle de transfert radiatif a été développé afin de quantifier l'impact de l'autoabsorption sur la mesure des sections efficaces d'absorption extraites des spectres de rotation-vibration. Une procédure « à deux températures » a été développée pour accéder à l'énergie et au quantum rotationnel J de l'état inférieur des transitions. Cette détermination se heurte à des difficultés qui sont discutées.

Mots-clés : astrochimie, écoulement sub- et supersonique, transfert thermique, cinétique de réactions neutre-radical, photolyse laser, fluorescence induite par laser, spectroscopie d'émission infrarouge, IRTF.

Abstract

This work is devoted to the experimental investigation of the high temperature kinetics and spectroscopy of astrophysical gases. A versatile and existing High Enthalpy Source (HES) coupled with a flow tube and with a Pulsed-Laser-Photolysis-Laser Induced Fluorescence (PLP-LIF) system has been adapted to measure the kinetics of key high temperature neutral-radical reactions of interest for the chemistry of circumstellar envelopes of carbon rich red giant stars characterized by surface layer temperatures between 1000K and 4000K. The HES can achieve temperatures up to 1800 K, it is based on a heated graphite rod, whose open porosity provides a huge exchange surface. The first part of this thesis describes the design and the characterization of this new prototype, in particular with the help of computational flow dynamic simulations. The second part deals with the kinetic studies of the reaction of the cyano (CN) radical with propane (C_3H_8), propene (C_3H_6), propadiene (C_3H_4), 1,3-butadiene ($1,3-C_4H_6$), 1-butyne ($1-C_4H_6$) and ammoniac (NH_3) over a temperature range extending from 300 to 1200 K. The temperature dependent rate constants have been fitted to a modified Arrhenius expression of the form $k=AT^n\exp(-E/T)$. The majority of the reactions studied are rapid, with rate constants greater than $10^{-10} \text{ cm}^3.\text{molecule}^{-1}.\text{s}^{-1}$. The last part of the thesis is devoted to the high temperature emission spectroscopy of methane and acetylene whose infrared opacity at high temperature is required to model the thermal structure of carbon-rich evolved stars. The infrared emission is recorded at 3 μm for methane and 13,7 μm for acetylene at Doppler resolution with a high resolution Fourier transform interferometer (Bruker IFS 125HR), for temperatures ranging in the 1000-1750 K interval. A radiative transfer model has been developed to quantify the self-absorption effect on the line-by-line absorption cross sections extracted from the recorded spectra. A “2 T” method has been used to access to the energy value and rotational assignment of the angular momentum J of the lower state of a given transition. Some difficulties relative to the application of this method to our emission spectra are discussed.

Keywords: astrochemistry – subsonic and supersonic flows – thermal transfers – neutral-radical reaction kinetics – laser photolysis – Laser Induced Fluorescence – infrared emission spectroscopy – FTIR.